

Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

012448202

WPI Acc No: 1999-254310/199921

XRAM Acc No: C99-074335

**Hair care composition comprises an optical brightner and a non-volatile solvent**

Patent Assignee: PROCTER & GAMBLE CO (PROC )

Inventor: MITSUMATSU A; SALVADOR D Y J

Number of Countries: 081 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9913847	A1	19990325	WO 97US16578	A	19970917	199921 B
ZA 9808154	A	19990526	ZA 988154	A	19980907	199927
AU 9744239	A	19990405	AU 9744239	A	19970917	199933
			WO 97US16578	A	19970917	
EP 1011616	A1	20000628	EP 97942562	A	19970917	200035
			WO 97US16578	A	19970917	
BR 9714883	A	20000808	BR 9714883	A	19970917	200044
			WO 97US16578	A	19970917	
CN 1275902	A	20001206	CN 97182442	A	19970917	200118
			WO 97US16578	A	19970917	
MX 2000002717	A1	20010101	MX 20002717	A	20000317	200166 N
JP 2001516707	W	20011002	WO 97US16578	A	19970917	200172
			JP 2000511473	A	19970917	

Abstract (Basic): WO 9913847 A1

Abstract (Basic):

NOVELTY - A hair care composition comprises optical brightener and a non-volatile solvent for solubilizing at least 0.01 wt.% of the optical brightener and to enable the brightener to be deposited on hair without crystallizing.

USE - The compositions are useful for hair care, especially of damaged hair, and to alter the color of the hair to natural color, while enhancing the shininess of the hair and protecting the hair from further damage, especially ultraviolet light damage.

ADVANTAGE - A high deposition of the optical brightener is attainable and yet dulling/dusting of the hairs' shininess is avoided.

pp; 66 DwgNo 0/0

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# Citation 5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-516707

(P2001-516707A)

(43) 公表日 平成13年10月2日 (2001.10.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

A 6 1 K 7/06  
7/135

A 6 1 K 7/06  
7/135

4 C 0 8 3

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 84 頁)

(21) 出願番号 特願2000-511473(P2000-511473)  
(86) (22) 出願日 平成9年9月17日(1997.9.17)  
(85) 翻訳文提出日 平成12年3月16日(2000.3.16)  
(86) 国際出願番号 PCT/US97/16578  
(87) 国際公開番号 WO99/13847  
(87) 国際公開日 平成11年3月25日(1999.3.25)

(71) 出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー  
THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY  
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、  
ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、  
プラザ (番地なし)  
(72) 発明者 三ツ松 新  
日本国兵庫県芦屋市翠ヶ丘町6-16-306  
(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学的明色化剤および不揮発性溶剤を含有するヘアケア組成物

(57) 【要約】

(a) 有効な量の光学的明色化剤；および (b) 少なくとも0.01重量%の光学的明色化剤を溶解するための不揮発性溶剤を含有し；光学的明色化剤が結晶化することなく毛髪上に付着するヘアケア組成物を開示する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 (a) 有効な量の光学的明色化剤；および

(b) 少なくとも0.01重量%の光学的明色化剤を溶解するための不揮発性溶剤を含有し、光学的明色化剤が結晶化することなく毛髪上に付着するヘアケア組成物。

【請求項2】 更に毛髪への適用に好適なキャリアーを含有する請求項1に記載のヘアケア組成物。

【請求項3】 更に毛髪を洗浄するのに好適な洗浄剤用界面活性剤を含有する請求項2記載のヘアケア組成物。

【請求項4】 更にコンディショニング剤を含有する請求項3に記載のヘアケア組成物。

【請求項5】 更にコンディショニング剤を含有する請求項1に記載のヘアケア組成物。

【請求項6】 光学的明色化剤が、ポリスチリルスチルベン、トリアジンスチルベン、ヒドロキシクマリン、アミノクマリン、トリアゾール、ピラゾリン、オキサゾール、ピレン、ボルフィリン、イミダゾール、およびこれらの混合からなる群から選択される先行の請求項のいずれかに記載のヘアケア組成物。

【請求項7】 不揮発性溶剤が、アルキルアルコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、およびこれらの混合からなる群から選択される請求項6に記載のヘアケア組成物。

【請求項8】 少なくとも約0.1重量%の不揮発性溶剤を含有する請求項7のヘアケア組成物。

【請求項9】 約0.001重量%～約20重量%の光学的明色化剤を含有する請求項8に記載のヘアケア組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 技術分野

本発明は、毛髪の輝きを強め毛髪を更なるダメージから保護する際に、毛髪の色を変える光学的明色化剤を含有するヘアケア組成物に関する。より特別には、本発明は光学的明色化剤および不揮発性溶剤を含有するヘアケア組成物に関する。

## 【0002】

## 発明の背景

ダメージヘアに自然な色と輝きを取り戻す要望およびよりアピールする毛髪の色に変えると言う要望が幅広く存在している。ダメージヘアは好ましくない外観や毛髪の取り扱いにくさとして消費者によって知覚される。このような好ましくない外観には、本来の色の変化と衰え、輝きのなさおよび光沢のなさがある。

ダメージヘアの好ましくない外観を軽減しアピールする毛髪の色を達成する一般的な方法は毛髪を所望の色に染めることである。毛髪を着色することによって安定した毛髪の色を比較的長い間消費者に提供することができる。しかし、毛髪を着色することは一般的に時間を浪費し、煩わしさおよび手が汚れることとなる。

染料は、毛髪、頭皮および皮膚にも化学的によくないものである。毛髪は着色によって更に傷つけられることとなる。従って、毛髪着色製品の日常的使用は好ましくない。更に、着色は毛髪に鈍い外観を残し、毛髪の外観を輝きのないものにする。

## 【0003】

前述に基づいて、毛髪の輝きを強め毛髪を更なるダメージから保護する際に、日常的に使用でき、毛髪の色を変えることができる毛髪用組成物についてのニーズがある。

## 【0004】

光学的明色化剤、さもなくば蛍光漂白剤、蛍光明色化剤、または蛍光染料のような名称でヘアケアの分野では記載されている化合物がこの業界で公知である（例えば、米国特許第3,658,985号、米国特許第4,312,855号、カナダ特許第1,25

5,603号、米国特許第3,577,528号、英国特許明細書1,328,108号、南アフリカ出願676,049号、ヨーロッパ公報87,060号および英国特許明細書2,307,639号)。

しかし、毛髪用組成物に対しての多くの光学的明色化剤の添加は、ある量の光学的明色化剤が組成物の水溶性成分が蒸発するまたは毛髪が乾燥した後に結晶化するようなものであれば、実際には毛髪の輝きを減らしうる。このような結晶化は毛髪の外観を鈍くし、または「ほこり色」にする。故に、光学的明色化剤の毛髪上への高い付着性を達成でき、更に毛髪の輝きの鈍化やほこりっぽさを排除した光学的明色化剤を含有するヘアケア組成物に対するニーズがある。

既存の技術の何れもが本発明の有効性および利益のすべてを提供するものではない。

#### 【0005】

##### 発明の要約

本発明は、(a) 有効的な量の光学的明色化剤；および (b) 少なくとも0.01重量%の光学的明色化剤を溶解させる不揮発性溶剤を含有するヘアケア組成物に関するものであり、ここで光学的明色化剤は結晶化することなく毛髪の上に付着される。

本発明のこれらおよびその他の特徴、見方および有効性は本文書を読むことから当業者に明らかになるであろう。

#### 【0006】

##### 発明の詳細な記載

この明細書は特に発明を指し示し直接発明を請求する特許請求の範囲で締めくくるが、本発明は以下の説明からよりよく理解されるものと信じる。

すべてのパーセンテージは特に別の指示がない限り全組成物の重量による。すべての比率は特に示さない限り重量比である。本明細書で示す成分のすべてのパーセンテージ、比率、および濃度は、特に示さない限り成分の実際の量に基づき、溶剤、充填剤または、成分が市販入手可能な製品と結びついてもよい他の材料を含まない。

#### 【0007】

ここで使用するように、「含む、含有する (comprising)」とは最終結果に影

響を及ぼさない他の工程および他の成分を追加できることを意味する。この用語は「～からなる (consisting of)」および「本質的に～からなる (consisting essentially of)」を包含する。

すべての引用文献をその全部について本明細書に組み入れる。いずれの文献の引用も請求された発明に対する従来技術としての利用可能性の決定を認めるものではない。

#### 【0008】

##### 光学的明色化剤

光学的明色化剤は紫外光を吸収し可視光線の形態のエネルギーを軽減する化合物である。特に、有用な光学的明色化剤はここでは、吸収、好ましくは約1nm～約420nmの波長の主要吸収ピーク、および放射、好ましくは約360nm～約830nmの波長の主要放射ピークを有し；ここで主要吸収ピークは主要放射ピークより短い波長を有する。より好ましくは、ここで有用な光学的明色化剤は、約200nm～約420nmの波長の主要吸収ピーク、および約400nm～約780nmの波長の主要放射ピークを有する。光学的明色化剤は約360nm～約830nmの波長の可視領域に第2の吸収ピークを有しても有さなくてもよい。光学的明色化剤はこの分野および他の産業では他の名称、例えば、蛍光漂白剤、蛍光明色化剤、および蛍光染料で記載されうる。

#### 【0009】

好適な媒介物を通して毛髪に適用される場合には、本明細書での光学的明色化剤は3つの領域で毛髪に利益を与える。第1に、本明細書での光学的明色化剤は可視領域の光を放射することによって毛髪の色を変える。第2に、本明細書での光学的明色化剤は可視領域の光を放射することによって毛髪の輝きを強める。第3に、本明細書での光学的明色化剤は紫外光を吸収することによって毛髪を紫外光から保護する。

#### 【0010】

一般的に光学的明色化剤は、これらのユニークな特性を有する芳香族およびヘテロ芳香族系の構造に基づいている。本発明に有用な光学的明色化剤は以下に記載するような基本構造により分類される。ここでの好ましい光学的明色化剤には

、ポリスチリルスチルベン、トリアジンスチルベン、ヒドロキシクマリン、アミノクマリン、トリアゾール、ピラゾリン、オキサゾール、ピレン、ポルフィリン、およびイミダゾールがある。

好ましくは、本明細書での光学的明色化剤は、本発明のヘアケア組成物中に約0.001%～約20%、より好ましくは約0.01%～約10%の重量の濃度で含まれる。

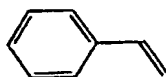
#### 【0011】

##### ポリスチリルスチルベン

ポリスチリルスチルベンは2以上の以下の基本構造を有する化合物のクラスである：

#### 【0012】

##### 【化1】

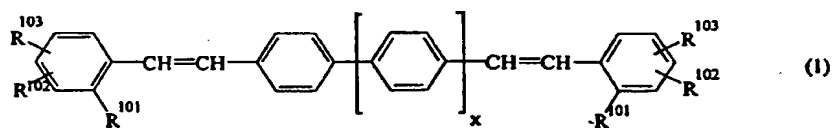


#### 【0013】

本発明で有用なポリスチリルスチルベンは、次の式(1)、(2)および(3)を有するものを含む。

#### 【0014】

##### 【化2】



#### 【0015】

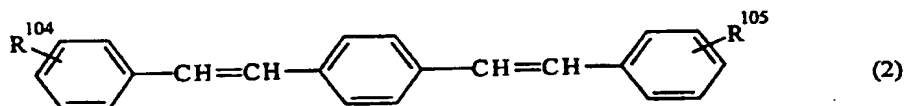
ここで $R^{101}$ は、H、OH、 $SO_3M$ 、 $COOM$ 、 $OSO_3M$ 、 $OPO(OH)$  OM (ここでMはH、Na、K、Ca、Mg、アンモニウム、モノー、ジー、トリー、またはテトラー $C_1-C_{30}$ アルキルアンモニウム、モノー、ジー、またはトリー $C_1-C_{30}$ ヒドロキシアアルキルアンモニウム、または $C_1-C_{30}$ アルキルと $C_1-C_{30}$ ヒドロキシアアルキル基の混合によってジー若しくはトリー置換されたアンモニウムである)；または $SO_2N(C_1-C_{30}アルキル)_2$ 、 $O-(C_1-C$



30 アルキル)、CN、C1、COO (C<sub>1</sub>—C<sub>30</sub> アルキル)、CON (C<sub>1</sub>—C<sub>30</sub> アルキル)<sub>2</sub>、またはO (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sup>-</sup> (ここでX<sup>-</sup>は塩素、臭素、ヨウ素、ホルメート、アセテート、プロピオネート、グリコレート、ラクテート、アクリレート、メタンホスホネート、ホスファイト、ジメチルまたはジエチルホスファイトアニオンの陰イオンである) ; CNまたは1~30個の炭素のアルキルであり、R<sup>102</sup> およびR<sup>103</sup> は独立して、H、SO<sub>3</sub>M (ここでMは先に定義したとおりである) であり; およびxは0または1であり; ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有し; 好ましくは、xは1であり、R<sup>101</sup> は、SO<sub>3</sub>Naであり、R<sup>102</sup> およびR<sup>103</sup> はHであり; ここで化合物はトランス型共平面配向を有する。

【0016】

【化3】

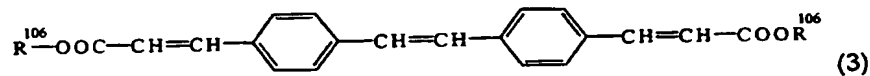


【0017】

ここでR<sup>104</sup> およびR<sup>105</sup> は、独立して、CN、COO (C<sub>1</sub>—C<sub>30</sub> アルキル)、CONHC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキルまたはCON (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル)<sub>2</sub>であり、ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有し; 好ましくは、R<sup>104</sup> およびR<sup>105</sup> は、2-シアノであり、ここで化合物はトランス型共平面配向を有する。

【0018】

【化4】



【0019】

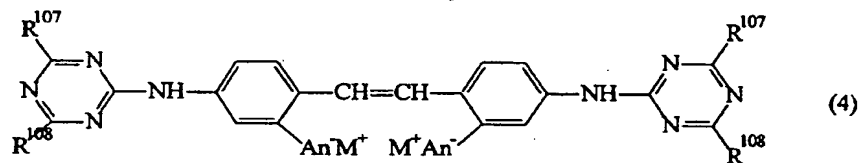
ここで各R<sup>106</sup> は独立して、Hまたは1~30個の炭素のアルキルであり; ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有し、好ましくは、トランス型する。

【0020】

【0 0 2 1】

本発明に有用なトリアジンスチルベンには次の式（４）を有するものがある。

【化5】



ここで $R^{107}$  および $R^{108}$  は、独立して、フェニルアミノ、モノ-またはジスルホネート化フェニルアミノ、モルホリノ、 $N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $N(CH_3)(CH_2CH_2OH)$ 、 $NH_2$ 、 $N(C_1-C_4\text{アルキル})_2$ 、 $OCH_3$ 、 $Cl$ 、 $NH-(CH_2)_{1-4}SO_3H$ 、または $NH(CH_2)_{1-4}OH$ であり； $A_n^-$ はカルボキシレート、サルフェート、スルホネートまたはホスフェートの陰イオンであり、および $M$ は先に定義したとおりであり、ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有し；好ましくは、 $R^{107}$  は2，5-ジスルホフェニルアミノであり、各 $R^{108}$  は、モルホリノであり；各 $R^{107}$  は2，5-ジスルホフェニルアミノであり、各 $R^{108}$  は、 $N(C_2H_5)_2$ であり；または各 $R^{107}$  は3-スルホフェニルであり、各 $R^{108}$  は、 $NH(CH_2CH_2OH)_2$ または $N(CH_2CH_2OH)_2$ であり；または各 $R^{107}$  は4-スルホフェニルであり各 $R^{108}$  は、 $N(CH_2CH_2OH)_2$ であり；

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)であり;この場合、スルホ基はSO<sub>3</sub>Mであり(ここでMはナトリウムである);ここで化合物はトランス型共平面配向を有する。

#### 【0024】

好適なトリアジンスチルベンには、4, 4'-ビス-[(4-アミノ-6-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸(商品名Tinopal UNPAGXでチバ・スペシャリティ・ケミカルズから入手可能)、4, 4'-ビス-[(4-アニリノ-6-モルホリン-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2, 2'-ジナトリウムスルホネート(商品名Tinopal AMS-GXでチバ・スペシャリティ・ケミカルズから入手可能)、4, 4'-ビス-[(4-アニリノ-6-(2-ヒドロキシエチル)メチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2, 2'-ジナトリウムスルホネート(商品名Tinopal 5BM-GXでチバ・スペシャリティ・ケミカルズから入手可能)、4, 4'-ビス-[(4, 6-ジアニリノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2, 2'-ジナトリウムスルホネート、4, 4'-ビス-[(4-アニリノ-6-メチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2, 2'-ジナトリウムスルホネート、4, 4'-ビス-[(4-アニリノ-6-エチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2, 2'-ジナトリウムスルホネートおよび4, 4'-ビス-(4-フェニル-1, 2, 3-トリアゾール-2-イル)スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸がある。

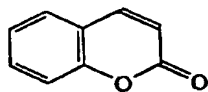
#### 【0025】

##### ヒドロキシクマリン

ヒドロキシクマリンは以下の基本クマリン構造を有し、少なくとも1つのヒドロキシ部分を有する化合物のクラスである。

#### 【0026】

##### 【化6】

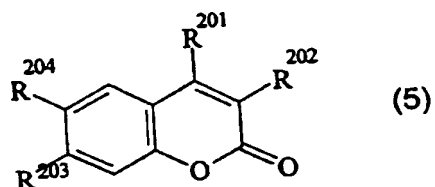


【0027】

本発明に有用なヒドロキシクマリンには式(5)を有するものがある。

【0028】

【化7】

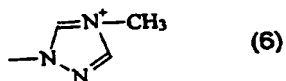


【0029】

ここで、 $R^{201}$  は、H、OH、Cl、 $CH_3$ 、 $CH_2COOH$ 、 $CH_2SO_3H$ 、 $CH_2OSO_3H$ 、または $CH_2OPO(OH)OH$ であり、 $R^{202}$  は、H、フェニル、 $COO-C_1-C_{30}$ -アルキル、グルコースまたは次の式(6)の基である。

【0030】

【化8】

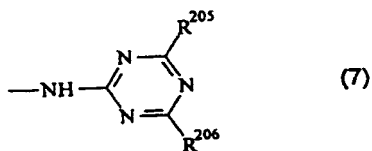


【0031】

$R^{203}$  は、OH、または $O-C_1-C_{30}$ -アルキルであり、 $R^{204}$  は、OH、または $O-C_1-C_{30}$ -アルキル、グルコシドまたは以下の式(7)の基であり：

【0032】

【化9】



【0033】

ここで、 $R^{205}$  および $R^{206}$  は、独立して、フェニルアミノ、モノーまたはジスルホネート化フェニルアミノ、モルホリノ、 $N(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $N(CH_3)$

( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{N}(\text{C}_1\text{--C}_{30}\text{アルキル})_2$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{NH}(\text{CH}_2)_{1-4}\text{SO}_3\text{H}$ 、または $\text{NH}(\text{CH}_2)_{1-4}\text{OH}$ である。

好適なヒドロキシクマリンには、6, 7-ジヒドロキシクマリン（和光ケミカルから入手可能）、4-メチル-7-ヒドロキシクマリン（和光ケミカルから入手可能）、4-メチル-6, 7-ジヒドロキシクマリン（和光ケミカルから入手可能）、エスクリン（和光ケミカルから入手可能）およびアンペリフェロン（4-ヒドロキシクマリン）（和光ケミカルから入手可能）がある。

#### 【0034】

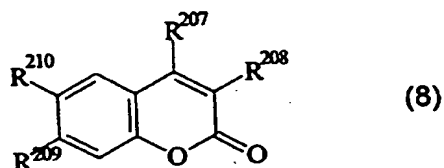
##### アミノクマリン

アミノクマリンは基本クマリン構造を有し、少なくとも1つのアミノ部分を有する化合物のクラスである。

本発明に有用なアミノクマリンには式(8)を有するものがある。

#### 【0035】

##### 【化10】



#### 【0036】

ここで、 $\text{R}^{207}$  は、 $\text{H}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 、または $\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ であり、 $\text{R}^{208}$  は、 $\text{H}$ 、フェニル、または $\text{COOC}_1\text{--C}_{30}\text{アルキル}$ であり、 $\text{R}^{209}$  および $\text{R}^{210}$  は、独立して、 $\text{H}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{N}(\text{C}_1\text{--C}_{30}\text{アルキル})_2$ 、 $\text{NHC}_1\text{--C}_{30}\text{アルキル}$ 、または $\text{NHCOOC}_1\text{--C}_{30}\text{アルキル}$ である。

#### 【0037】

好適なアミノクマリンには4-メチル-7, 7'-ジエチルアミノクマリン（商品名Calcofluor-RWPでBASFから入手可能）、4-メチル-7, 7'-ジメチルアミノクマリン（商品名Calcofluor-LDでBASFから入手可能）がある。

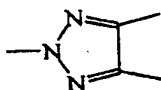
【0038】

トリアゾール

トリアゾールは以下の基本構造を有する化合物のクラスである。

【0039】

【化11】

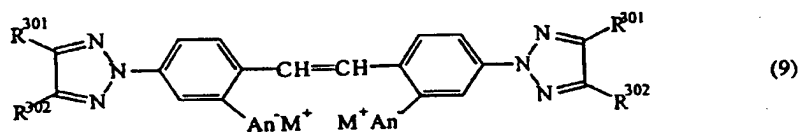


【0040】

本発明に有用なトリアゾールには式(9)～(12)および(15)～(20)を有するものがある。

【0041】

【化12】

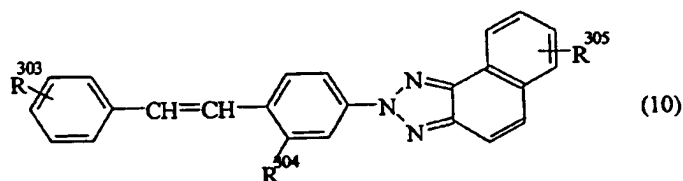


【0042】

ここで、 $R^{301}$  および  $R^{302}$  は、独立して、H、 $C_1-C_{30}$  アルキル、フェニルまたはモノスルホネート化フェニルであり； $An^-$  および  $M^+$  は先に定義したとおりであり、ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有し；好ましくは、 $R^{301}$  はフェニルであり  $R^{302}$  はHであり  $M$  はナトリウムであり；ここで化合物はトランス型共平面配向を有する。

【0043】

【化13】



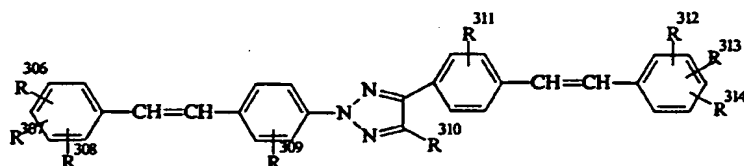
【0044】

ここで  $R^{303}$  はHまたはClであり； $R^{304}$  は、 $SO_3M$ 、 $SO_2N$  ( $C_1-C_{30}$  -

アルキル)<sup>2</sup>、SO<sub>2</sub>O-フェニル、またはCNであり；R<sup>305</sup>は、H、SO<sub>3</sub>M、COOM、OSO<sub>3</sub>M、またはOPO(OH)OMであり；Mは先に定義したとおりであり、ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有し；好ましくは、R<sup>303</sup> および R<sup>305</sup> はHであり、R<sup>304</sup> は、SO<sub>3</sub>Mであり（ここでMはナトリウムである）；ここで化合物はトランス型共平面配向を有する。

【0045】

【化14】



(11)

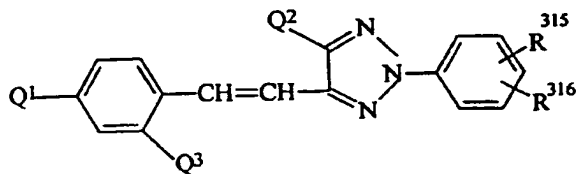
【0046】

ここで、R<sup>306</sup> および R<sup>312</sup> は、それぞれ独立して、H、スルホン酸基またはその塩、エステルまたはアミド、カルボン酸基またはその塩、エステルまたはアミド、シアノ基、ハロゲン原子、未置換または置換アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキル、アルコキシ、アラルキル、アリール、アリールオキシ、アラルコキシ、またはシクロアルキルラジカル、2～3個の窒素原子または1個の酸素原子と1または2個の窒素原子を含有する未置換または置換5員環の複素環を表し、またはR<sup>307</sup> および R<sup>313</sup> は共同でこれらは、メチレンジオキシ、エチレンジオキシ、メチレンオキシメチレンオキシ、トリメチレン、テトラメチレン、プロペニレン、ブテニレン、またはブタジエニレンラジカルを表し、各R<sup>307</sup> および R<sup>313</sup> は独立して、H、スルホン酸基またはその塩、エステルまたはアミド、カルボン酸基またはその塩、エステルまたはアミド、シアノ基、ハロゲン原子、未置換または置換アルキルまたはアルコキシラジカルを表し、またはR<sup>306</sup> および R<sup>312</sup> は共同で、メチレンジオキシ、エチレンジオキシ、メチレンオキシメチレンオキシ、トリメチレン、テトラメチレン、プロペニレン、ブテニレン、またはブタジエニレンラジカルを表し、各R<sup>308</sup> および R<sup>314</sup> は独立して、H、ハロゲン原子、または未置換または置換アルキルラジカルを表し、各R<sup>309</sup> および R<sup>311</sup> は独立して、H、ハロゲン原子、シアノ基、スルホン酸基またはその塩、

エステルまたはアミド、カルボン酸基またはその塩、エステルまたはアミドを表し、 $R^{310}$  は独立して、H、ハロゲン原子、シアノ基、スルホン酸基またはその塩、好ましくはヒドロキシ基、1～30個の炭素原子のアルコキシ、シアノ、ハロゲン、カルボキシ、スルホン酸基、アルコキシ部分に1～30個の炭素原子を有するカルボアルコキシ、フェニルまたはフェノキシを表し；アルコキシラジカルはヒドロキシ、1～30個の炭素原子のアルコキシ、シアノ、ハロゲン、カルボキシ、アルコキシ部分に1～30個の炭素原子を有するカルボアルコキシ、フェニルまたはフェノキシによって置換することができ；フェニル、フェニルアルキルまたはフェノキシラジカルは、ハロゲン、シアノ、カルボキシ、アルコキシ部分に1～30個の炭素原子を有するカルボアルコキシ、スルホ、またはそれぞれ1～30個の炭素原子のアルキルまたはアルコキシによって置換することができ；ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有し；好ましくは、可能なシクロアルキルラジカルは1～30個の炭素原子のアルキルによって置換できるシクロヘキシルおよびシクロペンチルラジカルであり；可能な5員環の複素環は $\nu$ -トリアゾール、オキサゾール、または1, 3, 4-オキシジアゾールラジカルであり、これらは置換基として、1～4個の炭素原子のアルキルラジカル、ハロゲン、フェニル、カルボキシ、アルコキシ部分に1～30個の炭素原子を有するカルボアルコキシ、シアノ、ベンジル、1～30個の炭素原子のアルコキシ、フェノキシ、またはスルホを含有することができ、一方トリアゾールとオキサゾールのラジカルは2つの隣接する置換基は共同で置換または未置換縮合環ベンゼン核を形成することができ；ここで化合物はトランス型共平面配向を有する。

【0047】

【化15】



(12)

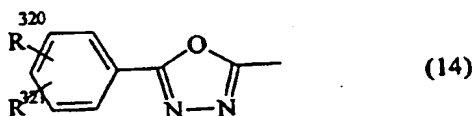
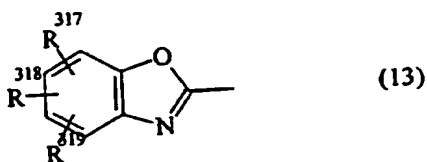
【0048】



ここで $Q^1$ は環の系(13)または(14)の1つを示し;

【0049】

【化16】

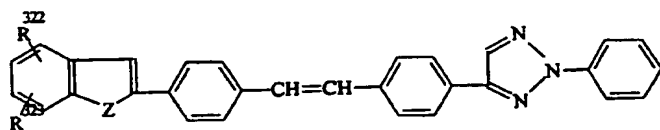


【0050】

ここで、 $R^{317}$  はH、1～30個の炭素原子のアルキル、シクロヘキシル、アルキル部分において $C_1-C_{30}$ 炭素原子のフェニルアルキル、フェニル、1～30個の炭素原子のアルコキシ、またはC1を表し、または $R^{318}$ と共同で、3～30個の炭素原子のアルキレンを表し、 $R^{318}$ はH、または1～30個の炭素原子のアルキルを表し、または $R^{317}$ と共同で、3～30個の炭素原子のアルキレンを表し、 $R^{319}$ はH、またはメチルを表し、 $R^{320}$ はH、1～30個の炭素原子のアルキル、フェニル、1～30個の炭素原子のアルコキシ、またはC1を表し、または $R^{321}$ と共同で縮合ベンゼン環を表し、 $R^{321}$ はH、またはC1を表し、または $R^{320}$ と共同で縮合ベンゼン環を表し、 $R^{315}$ はH、1～30個の炭素原子のアルキル、1～30個の炭素原子のアルコキシ、またはC1を表し、 $R^{316}$ はHまたはC1を表し、 $Q^2$ はH、C1、1～30個の炭素原子のアルキル、またはフェニルをし、 $Q^3$ はH;またはC1を表し;ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有し、好ましくは、トランス型共平面配向を有する。

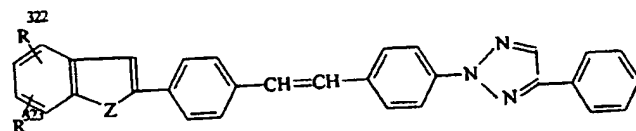
【0051】

【化17】



【0052】

【化18】



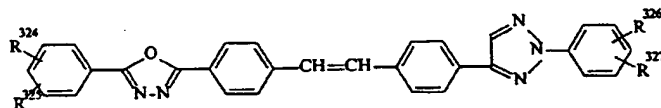
(16)

【0053】

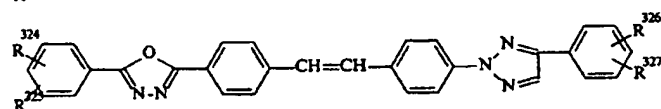
ここで $R^{322}$  はH、C1、メチル、フェニル、ベンジル、シクロヘキシルまたはメトキシを表し、 $R^{323}$  はHまたはメチルを表し、ZはOまたはSを表し；ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有し、好ましくは、トランス型共平面配向を有する。そして、

【0054】

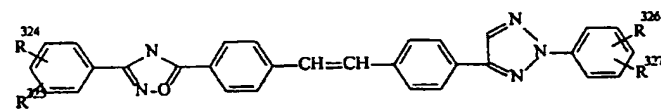
【化19】



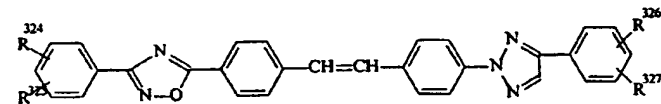
(17)



(18)



(19)



(20)

【0055】

ここで $R^{324}$  はH、C1、1～30個の炭素原子のアルキル、1～30個の炭素原子のフェニルアルキル、フェニルまたは1～30個の炭素原子のアルコキシを表し、 $R^{324}$  は $R^{325}$  と共同で縮合ベンゼンラジカルを表し、 $R^{325}$  はHまたはメチルを表し、または $R^{325}$  は $R^{324}$  と共同で縮合ベンゼンラジカルを表し、 $R^{326}$  はH、1～30個の炭素原子のアルキル、1～30個の炭素原子のアルコキシ、C1、1～30個の炭素原子のカルボアルコキシ、または1～30個の炭素原子のアルキルスルホニルを表し、 $R^{327}$  はH、C1、メチルまたはメトキシを表し；ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有、好ましく

は、トランス型共平面配向を有する。

【0056】

好適なトリゾールには2-(4-スチリル-3-スルホフェニル)-2H-ナフト[1,2-d]トリアゾール(C. I. 蛍光明色化剤46)(商品名Tino pal RBSでチバ・スペシャリティー・ケミカルズから入手可能)がある。

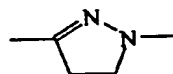
【0057】

### ピラゾリン

ピラゾリンは以下の基本構造を有する化合物のクラスである。

【0058】

【化20】

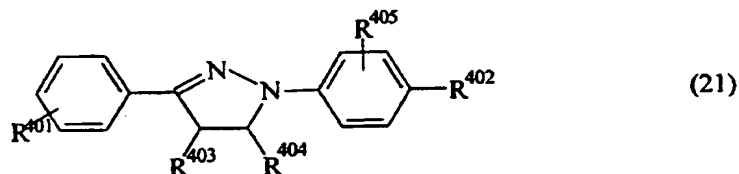


【0059】

本発明に有用なピラゾリンには式(21)～(23)を有するものがある。

【0060】

【化21】



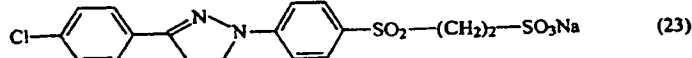
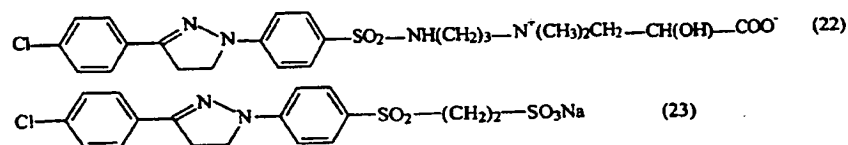
【0061】

ここで、 $R^{401}$  は、H、Cl、または $N(C_1-C_{30} \text{ アルキル})_2$ であり、 $R^{402}$  は、H、Cl、 $SO_3M$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $SO_2NH-(C_1-C_{30} \text{ アルキル})$ 、 $COO-C_1-C_{30} \text{ アルキル}$ 、 $SO_2-C_1-C_{30} \text{ アルキル}$ 、 $SO_2NH(CH_2)_{1-4}N^+ (CH_3)_3$ または $SO_2(CH_2)_{1-4}N^+H(C_1-C_{30} \text{ アルキル})_2An^-$ であり、 $R^{403}$  および $R^{404}$  は、同じでも異なってもよく、それぞれH、 $C_1-C_{30}$  アルキルまたはフェニルであり、 $R^{405}$  は、H、またはClであり； $An^-$ およびMは先に定義したとおりであり、好ましくは $R^{401}$  はClであり $R^{402}$  は、 $SO_2CH_2CH_2N^+H(C_1-C_4 \text{ アルキル})_2An^-$ であり、ここで $An^-$ ホスファイト

であり  $R^{403}$ 、 $R^{404}$  および  $R^{405}$  はそれぞれHである。そして、式(22)および(23)は以下に示す。

【0062】

【化22】



【0063】

好適なピラゾリンには1-(4-アミドスルホニルフェニル)-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリン(C. 1. 蛍光明色化剤121)(商品名Blankophor DCBでバイエルから入手可能)、1-[4-(2-スルホエチルスルホニル)フェニル]-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリン、1-[4-(2-スルホエチルスルホニル)フェニル]-3-(3,4-ジクロロ-6-メチルフェニル)-2-ピラゾリン、1-〈4-{N-[3-(N,N,N-トリメチルアンモニオ)プロピル]-アミドスルホニル}フェニル〉-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリンメチルサルフェートおよび1-〈4-{2-[1-メチル-2-(N,N-ジメチルアミノ)エトキシ]エチルスルホニル}フェニル〉-3-(4-クロロフェニル)-2-ピラゾリンメチルサルフェートがある。

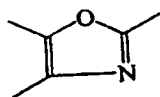
【0064】

#### オキサゾール

オキサゾールは以下の基本構造を有する化合物のクラスである。

【0065】

【化23】



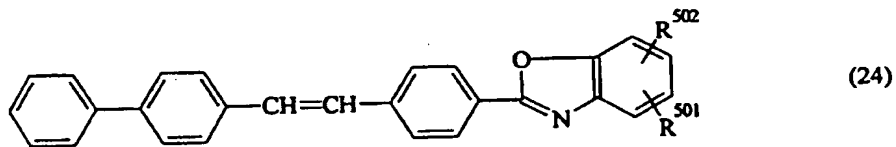
【0066】

本発明に有用なオキサゾールには式(24)、(25)、(26)および(2

7) を有するものがある。

【0067】

【化24】

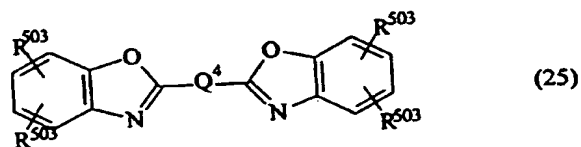


【0068】

ここで、 $R^{501}$  および  $R^{502}$  は、独立してH、 $C_1$ 、 $C_1-C_{30}$  アルキル、または  $SO_2-C_1-C_{30}$  アルキルであり、ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有し；好ましくは、 $R^{501}$  は4- $CH_3$ であり、 $R^{502}$  は2- $CH_3$ であり、ここで化合物はトランス型共平面配向を有する。

【0069】

【化25】

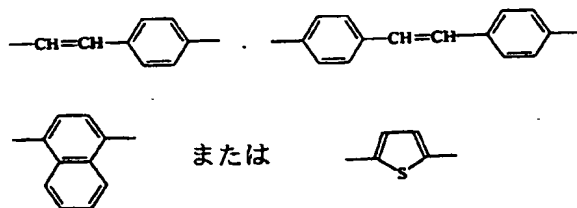


【0070】

ここで $R^{503}$  は、独立してH、 $C(CH_3)_3$ 、 $C(CH_3)_2$ フェニル、 $C_1-C_{30}$  アルキル、または $COO-C_1-C_{30}$  アルキル、好ましくはHであり、 $Q^4$ は- $C \equiv CH$ -；

【0071】

【化26】

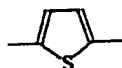


【0072】

好ましくは

【0073】

【化27】

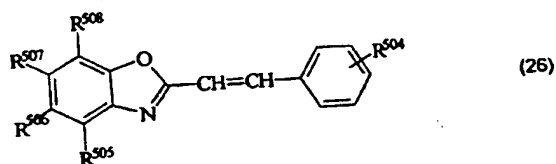


【0074】

であり、また各環内の基 $R^{503}$ の1つは2-メチルであり他の $R^{503}$ はHであり、 $Q^4$ は $-CH=CH-$ であり；また各環内の基 $R^{503}$ の1つは2- $C(CH_3)_3$ であり他の $R^{503}$ はHであり；ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有し、好ましくは、トランス型共平面配向を有する。

【0075】

【化28】

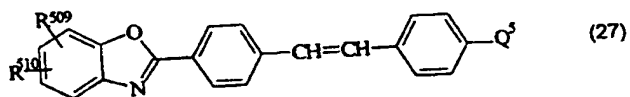


【0076】

ここで $R^{504}$ は、CN、 $C_1$ 、 $COO-C_1-C_{30}$ アルキルまたはフェニルであり； $R^{505}$ および $R^{506}$ は縮合ベンゼン環を形成するのに必要な原子であり、または $R^{506}$ および $R^{508}$ は独立してHまたは $C_1-C_{30}$ アルキルであり； $R^{507}$ はH、 $C_1-C_{30}$ アルキルまたはフェニルであり；ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有し；好ましくは、 $R^{504}$ は4-フェニル基であり、 $R^{505}$ から $R^{508}$ はそれぞれHであり；ここで化合物はトランス型共平面配向を有する。

【0077】

【化29】

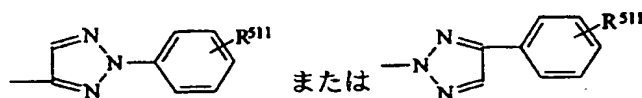


【0078】

ここで $R^{509}$ は、H、C1、1～30個の炭素原子のアルキル、シクロヘキシル、アルキル部分に1～3個の炭素原子のフェニルアルキル、フェニルまたは1～30個の炭素原子のアルコキシを表し、 $R^{510}$ は、H、または1～30個の炭素原子のアルキルを表し、 $Q^5$ はラジカルを表し；

【0079】

【化30】



【0080】

ここで $R^{511}$ は、H、1～30個の炭素原子のアルキル、1～30個の炭素原子のアルコキシ、C1、1～30個の炭素原子のカルボアルコキシ、未置換スルファモイルまたは1～30個の炭素原子のアルキルまたはヒドロキシアルキルによって1置換または2置換されたスルファモイルを表し、または1～30個の炭素原子のアルキルスルホニルを表し；ここで化合物はトランス型共平面配向またはシス型共平面配向を有し、好ましくは、トランス型共平面配向を有する。

【0081】

好適なオキサゾールには4, 4'-ビス(5-メチルベンズオキサゾール-2-イル)スチルベンおよび2-(4-メトキシカルボニルスチリル)ベンズオキサゾールがある。

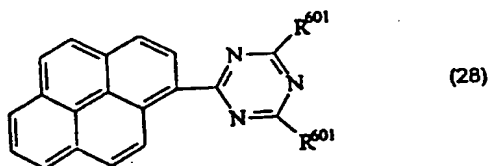
【0082】

#### ピレン

本発明に有用なピレンには式(28)および(29)を有するものがある。

【0083】

【化31】



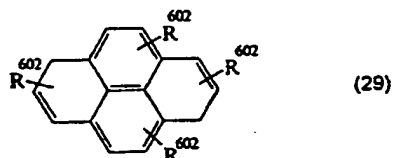
(28)

## 【0084】

ここで、各 $R^{601}$ は、独立して $C_1-C_{30}$ アルコキシ、好ましくはメトキシである  
；そして、

## 【0085】

## 【化32】



## 【0086】

ここで、各 $R^{602}$ は、独立して $H$ 、 $OH$ 、または $SO_3M$ （ここで $M$ は先に定義したとおりである）、スルホネート化フェニルアミノまたはアニリノである。

好適なピレンには2, 4-ジメトキシ-6-(1'-ピレニル)-1, 3, 5-トリアジン（C. I. 蛍光明色化剤179）（商品名Fluolite XM F）、8-ヒドロキシ-1, 3, 6-ピレントリスルホン酸（D&C Green No. 8）および3-ヒドロキシ-5, 8, 10-トリスルファニリックピレンがある。

## 【0087】

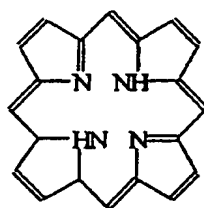
ポルフィリン

本発明に有用なポルフィリンには式（30）、（31）および（32）を有するものがある。

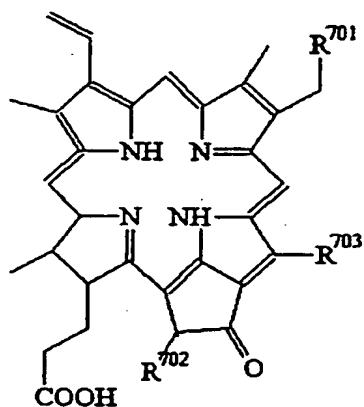
## 【0088】

## 【化33】





(30)



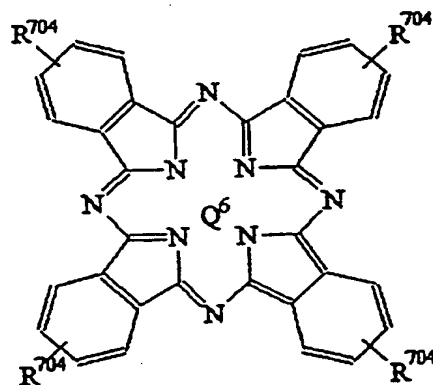
(31)

【0089】

ここで、 $R^{701}$  は、 $CH_3$ または $CHO$ であり、 $R^{702}$  は、 $H$ または $COOC_1-C$   
 30 アルキルであり、 $R^{703}$  は、 $H$ または1～30個の炭素有するアルキル基で  
 ある；そして、

【0090】

【化34】



(32)

【0091】

ここで各 $R^{704}$  は、独立して $H$ 、 $SO_3M$ 、 $COOM$ 、 $OSO_3M$ 、または $OPO$   
 (OH) OM (ここでMは先に定義したとおりである)、ハライド、1～30個

の炭素のアルキルであり； $Q^{\oplus}$ はCu、Mg、Fe、Cr、Coまたは陽イオン電荷を有するこれらの混合である。

好適なポルフィリンには和光ケミカルから入手可能なポルフィリンおよび和光ケミカルから入手可能な銅IIフタロシアニンがある。

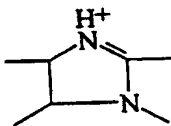
【0092】

#### イミダゾール

イミダゾールは以下の基本構造を有する化合物のクラスである。

【0093】

【化35】

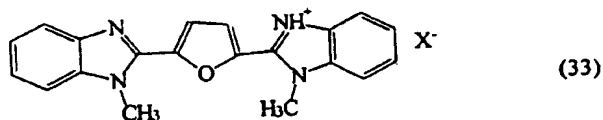


【0094】

本発明に有用なイミダゾールには式(33)を有するものがある。

【0095】

【化36】



(33)

【0096】

ここで $X^{-}$ は先に定義したとおりである。

好適なイミダゾールには商品名C. I. 蛍光明色化剤352またはUv tex

ATでチバ・スペシャリティー・ケミカルズから入手可能なものがある。

【0097】

#### 不揮発性溶剤

不揮発性溶剤は光学的明色化剤を溶解させる。ここで使用するように、「不揮発性」は約100℃以上の沸点を有することを意味する。好ましくは不揮発性溶

剤は少なくとも0.01重量%の光学的明色化剤を溶解させることができる。

不揮発性溶剤を含まない水またはエタノール溶液中の光学的明色化剤は、水またはエタノールが蒸発した後、即ち毛髪が乾燥した後、毛髪の外観を鈍くまたはほこりっぽくする。この鈍さまたはほこりっぽさは毛髪上での光学的明色化剤の結晶化による。不揮発性溶剤を組成物中に添加しないなら、組成物中の光学的明色化剤の濃度は、結晶化の防止と毛髪の鈍化またはほこりっぽさの防止のために減らさねばならない。しかし、光学的明色化剤の濃度の減少は光学的明色化剤によって得られる利点（例えば、色の強調、輝き、紫外線からの保護）の減少につながるもので、これは望ましくない。

#### 【0098】

理論に縛られるのではないが、ここで記載するように不揮発性溶剤の添加は結晶化効果を減らし、よって高濃度の光学的明色化剤を、光学的明色化剤によって得られる利点を損なうことなくヘアケア組成物に添加し毛髪上に付着させることを可能にすると考えられる。

ここで有用な不揮発性溶剤には3個以上の炭素有するアルキルアルコールおよび多価アルコールがある。ここで有用な多価アルコールには1,2-プロパンジオール即ちプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ヘキシレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、および1,4-ブチレングリコールがある。好ましくは、本発明のヘアケア組成物は少なくとも約0.1重量%の不揮発性溶剤を含有する。

#### 【0099】

##### キャリアー

本発明のヘアケア組成物はキャリアーを有してもよい。キャリアーの濃度および種類は他の成分との適合性、および製品の所望の特性により選択される。

本発明に有用なキャリアーには揮発性溶剤、噴射剤およびその混合がある。

#### 【0100】

ここで有用な揮発性溶剤には、水、1～3個の炭素有する低級アルキルアルコールおよび約5～約8個の炭素有する炭化水素がある。好ましい揮発性溶剤

は、水、エタノール、イソプロパノール、ペンタン、ヘキサン、およびヘプタンである。ここで有用な水は脱イオン水およびミネラル陽イオンを含有する天然源からの水がある。脱イオン水が好ましい。

#### 【0101】

噴射剤はムースおよびヘアスプレイの製品の形態用に使用してもよい。

本発明に使用する場合には、噴射剤は変化するもの、例えば、残りの成分、パッケージおよび製品が立てて使用するよう設計されているのかまたは寝かせて使用するよう設計されているのかに応じて選択される。

ここで有用な噴射剤にはフルオロ炭化水素、例えば、ジフルオロエタン152a（デュボンによって供給される）、ジメチルエーテル、および例えば、プロパン、イソブタン、n-ブタンのような炭化水素、例えばLPG（液化石油ガス）のような炭化水素の混合物、二酸化炭素、酸化窒素、窒素および圧縮空気がある。

#### 【0102】

##### 組成物

本発明のヘアケア組成物は製品の形態を特徴付ける成分を含有してもよい。ここで有用な製品の形態には、限定されないが、シャンプー、コンディショナー、トリートメント、ムース、スプレイ、ローション、ジェル、およびクリーム製品があり、これらはすべて、洗い落とし（リンスーオフ）または付けたまま（リープーオン）が便利のように設計することができる。ここで有用な製品の機能には限定されないが、洗浄製品とコンディショニング製品がある。例えば、洗浄剤用界面活性剤、ヘアコンディショニング剤およびその混合を含有してもよい。成分およびその濃度は製品の所望の特性によって当業者に依存して選択される。

#### 【0103】

##### 洗浄剤用界面活性剤

本明細書での組成物は洗浄剤用界面活性剤を含有してもよい。ここでの洗浄剤用界面活性剤は毛髪を洗浄するのに好適なものである。ここで有用な洗浄剤用界面活性剤には陰イオン性界面活性剤、両性および双極性イオンの界面活性剤および非イオン性界面活性剤がある。

洗浄剤用界面活性剤が存在する場合には、好ましくは組成物の約0.01重量%～約75重量%の濃度で含有する。2以上の界面活性剤を有することができる。

#### 【0104】

##### 陰イオン性界面活性剤

ここで有用な陰イオン性界面活性剤にはアルキルおよびアルキルエーテルサルフェートがある。これらの材料はそれぞれ式 $\text{ROSO}_3\text{M}$ および $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{SO}_3\text{M}$ を有し、ここでRは約8～約30個の炭素原子のアルキルまたはアルケニルであり、xは1～約10であり、およびMは水素または陽イオン例えば、アンモニウム、アルカノールアンモニウム（例えば、トリエタノールアンモニウム）、1価の金属陽イオン（例えば、ナトリウムおよびカリウム）または多価の金属陽イオン（例えば、マグネシウムおよびカルシウム）である。好ましくは、Mは陰イオン性界面活性剤成分が水溶性であるように選択すべきである。1または複数の陰イオン性界面活性剤はクラフト温度が約15℃以下、好ましくは約10℃以下、より好ましくは約0℃以下となるように選択すべきである。また陰イオン性界面活性剤が組成物自身に溶解できることが好ましい。

#### 【0105】

クラフト温度は、イオン性界面活性剤の溶解度が結晶格子エネルギーと水和熱によって決定される点を示し、溶解度が温度の増加と共にシャープで不連続な増加を示す点に対応する。界面活性剤の各タイプはそれ自身特別のクラフト温度を有する。イオン性界面活性剤のためのクラフト温度は、一般的に業界で公知であり理解されている。例えば、マイヤース、ドリュー、サーフェクタント・サイエンス・アンド・テクノロジー (Myers, Drew, Surfactant Science and Technology) pp. 82-85、VCHパブリッシャーズ (Publishers), Inc (ニューヨーク、ニューヨーク、USA)、1998 (ISBN 0-89573-399-0) 参照、この明細書に文献全体を挿入する。

#### 【0106】

前述したアルキルおよびアルキルエーテルサルフェートでは、好ましくはRはアルキルおよびアルキルエーテルサルフェートの両方において約8～約18個の

炭素原子を有する。アルキルエーテルサルフェートは典型的にエチレンオキシドと約8～24個の炭素原子を有する一価のアルコールの縮合生成物として形成される。アルコールは油脂、例えば、ココナッツオイル、パームオイル、牛脂等から誘導することができ、またはアルコールは合成することができる。ココナッツオイルおよびパームオイルから誘導されるラウリルアルコールおよび直鎖アルコールがここでは好ましい。このようなアルコールは1～約10、特に約3モル分率のエチレンオキシドと反応し、例えば、アルコール1モルに対して平均3モルのエチレンオキシドを有する分子種の得られた混合物をサルフェート化し中和する。

#### 【0107】

使用することができるアルキルエーテルサルフェートの特定の例は、椰子アルキルトリエチレングリコールエーテルサルフェートのナトリウムおよびアンモニウム塩；牛脂アルキルトリエチレングリコールエーテルサルフェートおよび牛脂アルキルヘキサオキシエチレンサルフェートである。非常に好ましいアルキルエーテルサルフェートは個別の化合物の混合物であり、前記混合物は約8～約16個の炭素原子の平均アルキル鎖長と1～約4モルのエチレンオキシドの平均エトキシレーション度を有する。このような混合物はまた、0重量%～約20重量%のC<sub>12-13</sub> 化合物；約60重量%～約100重量%のC<sub>14-15-16</sub> 化合物；0重量%～約20重量%のC<sub>17-18-19</sub> 化合物；約3重量%～約30重量%のエトキシレーション度がゼロの化合物；約45重量%～約90重量%の1～約4のエトキシレーション度を有する化合物；約10重量%～約25重量%の約4～約8のエトキシレーション度を有する化合物；約0.1重量%～約15重量%の約8超のエトキシレーション度を有する化合物を含有する。

#### 【0108】

他の好適な陰イオン性界面活性剤は、一般式[R<sup>1</sup>-SO<sub>3</sub>-M]の有機硫酸反応生成物の水溶性塩であり、ここでR<sup>1</sup>は約8～約24、好ましくは約8～約18個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖の飽和脂肪族炭化水素ラジカルからなる群から選択され；Mはこのセクションで先に記載したとおりである。このような界面活性剤の例は、イソ-、ネオ-、およびn-パラフィンを含む、約8～約2

4個の炭素原子、好ましくは約8～約18個の炭素原子を有するメタン系列の炭化水素とスルホン化剤、例えば、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ との有機硫酸反応生成物の塩であり、これは漂白および加水分解を含む公知のスルホン化方法により得られる。スルホン化 $\text{C}_{8-18}$  n-パラフィンのアルカリ金属とアンモニウム塩が好ましい。

#### 【0109】

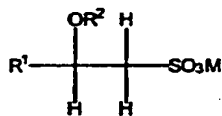
また他の好適な陰イオン性界面活性剤は、イセチオン酸とエステル化し水酸化ナトリウムで中和された脂肪酸の反応生成物（ここで例えば、脂肪酸はココナッツまたはパームオイルから誘導される）；またはメチルタウリドの脂肪酸アミドのナトリウムまたはカリウム塩（ここで脂肪酸は例えば、ココナッツオイルから誘導される）である。他の同様の陰イオン性界面活性剤は、米国特許第2,486,921号、2,486,922号および2,396,278号に記載され、文献全体をここに挿入する。

#### 【0110】

シャンプー組成物での使用に好適な陰イオン性界面活性剤の他のクラスは $\beta$ -アルキルオキシアルカンサルホネートである。これらの化合物は以下の式を有し

#### 【0111】

##### 【化37】



#### 【0112】

ここで $\text{R}^1$ は約6～約20個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり、 $\text{R}^2$ は約1から、好ましくは約3個までの炭素原子を有する低級アルキル基であり、Mはここで先に記載したとおりである。シャンプー組成物での使用に好適な多くの他の陰イオン性界面活性剤は、マックカチオンズ (McCutcheon's) の「乳化剤および洗浄剤」、1989年版、M. C. パブリッシング (Publishing) 社出版、および米国特許第3,929,678号に記載され、文

献全体をここに挿入する。シャンプー組成物での使用に好適な陰イオン性界面活性剤には、アンモニウムラウリルサルフェート、アンモニウムラウレスサルフェート、トリエチルアミンラウリルサルフェート、トリエチルアミンラウレスサルフェート、トリエタノールアミンラウリルサルフェート、トリエタノールアミンラウレスサルフェート、モノエタノールアミンラウリルサルフェート、モノエタノールアミンラウレスサルフェート、ジエタノールアミンラウリルサルフェート、ジエタノールアミンラウレスサルフェート、ラウリックモノグリセリドナトリウムサルフェート、ナトリウムラウリルサルフェート、ナトリウムラウレスサルフェート、カリウムラウリルサルフェート、カリウムラウレスサルフェート、アンモニウムココイルサルフェート、アンモニウムラウロイルサルフェート、ナトリウムココイルサルフェート、ナトリウムラウロイルサルフェート、カリウムココイルサルフェート、カリウムラウリルサルフェート、トリエタノールアミンラウリルサルフェート、トリエタノールアミンラウレスサルフェート、モノエタノールアミンココイルサルフェート、モノエタノールアミンラウリルサルフェート、ナトリウムトリデシルベンゼンスルホネート、およびナトリウムドデシルベンゼンスルホネートおよびその混合がある。

#### 【0113】

ここでの使用のための他の陰イオン性界面活性剤にはポリ親水性陰イオン界面活性剤がある。ここで「ポリ親水性」は、親水特性を与える少なくとも2つの親水基を有する界面活性剤を意味する。ここで有用なポリ親水性界面活性剤は、分子中に少なくとも2つの親水基を有するもののみであって、1つだけ親水基を有するものを含むことを意図しない。ここでのポリ親水性陰イオン性界面活性剤の1分子は同じ親水基でも異なる親水基を含有してもよい。具体的に、ポリ親水性陰イオン性界面活性剤は、カルボキシ、ヒドロキシ、サルフェート、スルホネート、およびホスフェートからなる群から選択される少なくとも1つの基を有する。好適なポリ親水性陰イオン性界面活性剤は少なくとも1つのカルボキシ、サルフェート、またはスルホネート基を含有するもの、より好ましくは少なくとも1つのカルボキシ基を含有するものである。

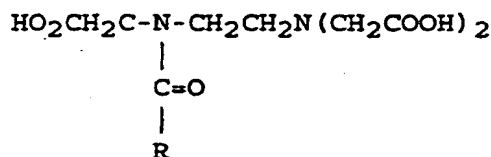
#### 【0114】



ポリ親水性陰イオン性界面活性剤の非限定的な例には、N-アシル-L-グルタメート（例えば、N-ココイル-L-グルタメート、N-ラウロイル-L-グルタメート）、ラウリミノジプロプリオネート、N-アシル-L-アスパルテート、ジ-（N-ラウロイル-N-メチルタウレート）、ポリオキシエチレンラウリルスルホスクシネート、ジナトリウムN-オクタデシルスルホスクシネート；ジナトリウムラウリルスルホスクシネート；ジアンモニウムラウリルスルホスクシネート；テトラナトリウムN-（1，2-ジカルボキシエチル）-N-オクタデシルスルホスクシネート；スルホコハク酸ナトリウムのジアミルエステル；スルホコハク酸ナトリウムのジヘキシルエステル；およびスルホコハク酸ナトリウムのジオクチルエステル、2-ココアルキルN-カルボキシエチルN-カルボキシエトキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウロアンホヒドロキシプロピルスルホネート、ココグリセリルエーテル塩、ココグリセリドサルフェート、ラウロイルイセチオネート、ラウロアンホアセテートおよび以下の式のものがあり：

【0115】

【化38】



【0116】

ここでRは8～18個の炭素原子のアルキルである。他のポリ親水性陰イオン性界面活性剤には約10～約24個の炭素原子を有するオレフィンスルホネートがある。「オレフィンスルホネート」という用語はここでは、アルファ-オレフィンの非錯体化三酸化硫黄によるスルホン化、続いての反応中で形成されたいずれかのスルホン加水分解して対応するヒドロキシーアルカンスルホネートを得るような条件での酸反応混合物の中和によって生成される化合物を意味する。三酸化硫黄は液体でも気体でもよく、通常、必ずしも必要ではないが、液体状態で使用する場合には、不活性希釈剤、例えば、液体SO<sub>2</sub>、塩素化炭化水素等によって希釈され、気体状態で使用する場合には、空気、窒素、気体のSO<sub>2</sub>等に

よって希釈される。オレフィンスルホネートが誘導される $\alpha$ -オレフィン は約8～約24個の炭素原子、好ましくは約10～約16個の炭素原子を有するモノオレフィンである。好ましくは、これらは直鎖オレフィンである。純粋なアルケンスルホネートおよびヒドロキシアлкァンスルホネートの割合に加えて、オレフィンスルホネートは少量の他の材料、例えば、アルケンジスルホネートを、反応条件、反応剤の割合、出発オレフィンの性質およびオレフィンストック中の不純物およびスルホン化工程中の副反応に依存して、含有することができる。特定の先のタイプの $\alpha$ -オレフィンスルホネート混合物は、米国特許第3,332,880号、フラウマー (Pflaumer) とケスラー (Kessler)、1967年7月25日登録により十分に記載されており、文献のすべてをここに挿入する。

#### 【0117】

ポリ親水性陰イオン性界面活性剤の他のクラスは、アミノ酸化合物の基本的化学構造を有する、即ち自然発生のアミノ酸の1つの構造的成分を含有する界面活性剤であるアミノ酸界面活性剤である。いくつかの界面活性剤はポリ親水性陰イオン性界面活性剤とアミノ酸界面活性剤の両方とみなしてもよいことは当業者によって理解されている。これらの界面活性剤は好適な陰イオン性界面活性剤である。

#### 【0118】

アミノ酸界面活性剤の非限定的な例には、N-ココイルアラニネート、N-アシルーN-メチルー $\beta$ -アラニネート、N-アシルサルコシネート；N-アルキルアミノプロピオネートおよびN-アルキルイミノジプロピオネートがあり、その特定の例にはN-ラウリルー $\beta$ -アミノプロピオン酸またはその塩、およびN-ラウリルー $\beta$ -イミノジプロピオネート、N-アシルーDL-アラニネート、ナトリウムラウリルサルコシネート、ナトリウムラウロイルサルコシネート、ラウリルサルコシン、ココイルサルコシン、N-アシルーN-メチルタウレート、ラウロイルタウレート、およびラウロイルラクチレートがある。

#### 【0119】

好適な市販入手可能な陰イオン性界面活性剤は、味の素によって供給されるN

ーアシルーLーグルタメート（商品名AMISOFT CT-12S）、Nーアシルカリウムグリシン（商品名AMILITE GCK-12）、ラウロイルグルタメート（商品名AMISOFT LS-11）、およびNーアシルーDLーアラニネート（商品名AMILITE ACT12）；三菱ケミカルによって供給されるアシルアスパルテート（商品名ASPARACKおよびAAS）；ハンブシャー・ケミカル社によって供給されるアシル誘導体（商品名ED3A）である。

#### 【0120】

任意に、陰イオン界面活性剤のカウンターイオンは多価陽イオンでもよい。後に記載するように、これらの陰イオン性界面活性剤は陽イオン性コンディショニング剤および多価金属陽イオンとともに組成物中にコロイド状液滴（コアセルベート）を形成することが見出されている。陽イオン性コンディショニング剤が本発明の組成物に含まれ、単一の製品から毛髪の洗浄とコンディショニングするシャンプーを提供してもよい。

#### 【0121】

コアセルベートとなる配合はいろいろな判定基準、例えば、分子量、成分濃度、および相互作用するイオン成分の割合、イオン強度、陽イオンと陰イオン成分の電荷密度、pH、および温度に依存する。コアセルベート系およびこれらのパラメーターの効果はこの業界で公知である。

ある濃度での陰イオン性界面活性剤と多価金属陽イオンにとって、コアセルベート相中に陽イオン性コンディショニング剤が存在することは特に有効であると考えられる。組成物中に形成されるコアセルベートは、大量の水でコアセルベートを希釈する、即ちシャンプーをすすぐ時に毛髪の上に容易に付着すると考えられる。

#### 【0122】

理論で縛るつもりはないが、コアセルベートは2つの主な効果を本発明のシャンプー組成物に提供すると考えられる。第1に、組成物の臨界ミセル濃度（Critical Micelle Concentration）（以後「CMC」）を低減する。CMCの低減は表面張力の減少に関係し、これによって後の機

能を改良する。第2に、陰イオン性界面活性剤が多価金属陽イオンとともに存在することは組成物中でコアセルベート領域を拡大する。組成物中の陽イオン性コンディショニング剤がこれらのコアセルベートを経由して主に毛髪に与えられるので、コアセルベート領域の拡大はより多くの陽イオン性コンディショニング剤を毛髪へ与えることとなる。結果として、単一の製品から毛髪を洗浄しかつコンディショニングし、全体的なコンディショニング能力を改良し泡立ちを改良した組成物を提供する。

複合コアセルベートの形成の分析技術はこの業界で公知である。例えば、シャンプー組成物の顕微鏡分析を、希釈の何れかの選ばれた段階でコアセルベート相が形成したかどうかを確認するために使用することができる。このようなコアセルベート相は組成物中の更なる乳化相として確認できる。染料の使用はコアセルベート相とシャンプー組成物中に分散された他の不溶相とを分けるのに助けとなる。

#### 【0123】

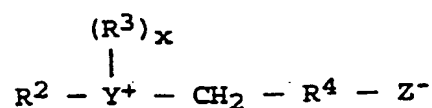
##### 両性および双極イオン性界面活性剤

ここでの使用のための両性界面活性剤には脂肪族2級および3級アミンの誘導体があり、ここで脂肪族ラジカルは直鎖または分岐であり、脂肪族置換基の1つは約8～18個の炭素原子を有し、1つは陰イオン性水溶解基、例えば、カルボキシ、スルホネート、サルフェート、ホスフェートまたはホスホネートを含有する。

ここでの使用のための双極イオン性界面活性剤は脂肪族4級アンモニウム、ホスホニウム、およびスルホニウム化合物の誘導体があり、ここで脂肪族ラジカルは直鎖または分岐であり、脂肪族置換基の1つは約8～約18個の炭素原子を有し、1つは陰イオン性基、例えば、カルボキシ、スルホネート、サルフェート、ホスフェートまたはホスホネートを含有する。これらの化合物についての一般式は下記であり：

#### 【0124】

#### 【化39】



## 【0125】

ここで、 $R^2$ は約8～約18個の炭素原子のアルキル、アルケニル、またはヒドロキシアリルラジカル、0～約10のエチレンオキシド部分および0～約1のグリセリル部分を含み； $Y$ は窒素、リンおよび硫黄原子からなる群から選択され； $R^3$ は1～約3個の炭素原子を含有するアルキル、モノヒドロキシアリル基であり； $X$ は、 $Y$ が硫黄原子のときは1、 $Y$ が窒素またはリン原子のときは2であり； $R^4$ は1～約4個の炭素原子のアルキレンまたはヒドロキシアリレンであり、 $Z$ はカルボキシレート、スルホネート、サルフェート、ホスホネート、およびホスフェート基からなる群から選択されるラジカルである。

## 【0126】

両性および双極イオン性界面活性剤の例にはまた、スルタインおよびアミドスルタインがある。アミドスルタインを含むスルタインには例えば、ココジメチルプロピルスルタイン、ステアリルジメチルプロピルスルタイン、ラウリルビス(2-ヒドロキシエチル)プロピルスルタイン等；およびアミドスルタイン、例えば、ココアミドジメチルプロピルスルタイン、ステアリルアミドジメチルプロピルスルタイン、ラウリルアミドビス(2-ヒドロキシエチル)プロピルスルタイン等がある。アミドヒドロキシルスルタイン、例えば、 $C_8-C_{18}$ ヒドロカルビルアミドプロピルヒドロキシルスルタイン、特に $C_8-C_{14}$ ヒドロカルビルアミドプロピルヒドロキシルスルタイン、例えば、ラウリルアミドプロピルヒドロキシルスルタインおよびココアミドプロピルヒドロキシルスルタインが好ましい。他のスルタインは米国特許第3,950,417号に記載されており、文献の全部をここに挿入する。

## 【0127】

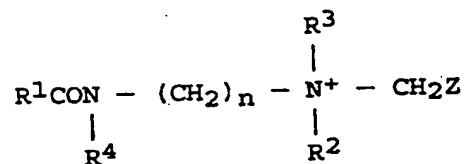
他の好適な両性界面活性剤は、式 $RNH(CH_2)_nCOOM$ のアミノアルカノエート、式 $RN[(CH_2)_mCOOM]_2$ のイミノジアルカノエート、およびその混合であり；ここで $n$ および $m$ は1～約4の数字であり、 $R$ は $C_8-C_{22}$ アルキルまたはアルケニルであり、 $M$ は水素、アルカリ金属、アルカリ土金属、アンモ

ニウムまたはアルカノールアンモニウムである。

他の好適な両性界面活性剤には次式によって表されるものがあり：

【0128】

【化40】



【0129】

ここで、 $\text{R}^1$ は $\text{C}_8 - \text{C}_{22}$ 、好ましくは $\text{C}_8 - \text{C}_{16}$ のアルキルまたはアルケニルであり、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は独立して水素、 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ 、または $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ からなる群から選択され、ここで $m$ は1～約25の整数であり、 $\text{R}^4$ は水素、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ であり、 $\text{Z}$ は $\text{CO}_2\text{M}$ または $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ であり、 $n$ は2または3、好ましくは2であり、 $\text{M}$ は水素または陽イオン、例えば、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム）、アルカリ土金属（ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム）またはアンモニウムである。このタイプの界面活性剤はしばしばイミダゾリンタイプの両性界面活性剤として分類されるが、必ずしもイミダゾリン中間体を通して直接または間接的に誘導される必要はないと認識されるべきである。このタイプの好適な材料は商品名MIRANOLで市販され、種々の複雑な混合物を含有すると理解され、 $\text{R}_2$ で水素を有することができる種に関しては $\text{pH}$ に依存してプロトン化および非プロトン化した種中に存在することができる。すべてのこのような変化および種は先の式によって包含されることを意味する。

【0130】

上記の式の界面活性剤の例は、モノカルボキシレートおよびジカルボキシレートである。これらの材料の例には、ココアンホカルボキシプロピオネート、ココアンホカルボキシプロピオン酸、ココアンホカルボキシグリシネート（場合によってはココアンホジアセテートとして示される）およびココアンホアセテートが

ある。

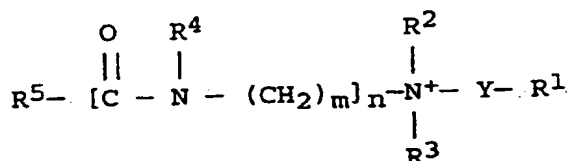
【0131】

市販の両性界面活性剤には、商品名MIRANOL C2M CONC. N. P.、MIRANOL C2M CONC. O. P.、MIRANOL C2M S F.、MIRANOL CM SPECIAL (ミラノール社)；ALKATER IC 2CIB (アルカリル・ケミカルズ)；AMPHOTERGE W-2 (ロンザ社)；MONATERIC CDX-38、MONATERIC CSH-32 (モナ・インダストリーズ)；REWOTERIC AM-2C (レオ・ケミカルズ・グループ)；およびSCHERCOTERIC MS-2 (シェア・ケミカルズ)で販売されているものがある。

コンディショニング組成物での使用に好適なベタイン界面活性剤、即ち双極イオン性界面活性剤は次式によって表されるものであり、

【0132】

【化41】



【0133】

ここで、 $R^1$ は $COOM$ および $CH(OH)CH_2SO_3M$ からなる群から選択されるものであり； $R^2$ は低級アルキルまたはヒドロキシアルキルであり； $R^3$ は低級アルキルまたはヒドロキシアルキルであり； $R^4$ は水素および低級アルキルからなる群から選択されるものであり； $R^5$ は高級アルキルまたはアルケニルであり； $Y$ は低級アルキル好ましくはメチルであり； $m$ は2～7好ましくは2～3の整数であり； $n$ は1または0の整数であり； $M$ は水素または前述したような陽イオン、例えば、アルカリ金属、アルカリ土金属またはアンモニウムである。「低級アルキル」または「ヒドロキシアルキル」という用語は、1～約3個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖飽和脂肪族炭化水素ラジカルおよび置換炭化水素ラジカル、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシプロピ

ル、ヒドロキシエチル等を意味する。「高級アルキルまたはアルケニル」という用語は、約8～約20個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖飽和（即ち「高級アルキル」）および不飽和（即ち「高級アルケニル」）脂肪族炭化水素ラジカル、例えば、ラウリル、セチル、ステアリル、オレイル等を意味する。「高級アルキルまたはアルケニル」という用語は、1以上の中間結合例えば、エーテルまたはポリエーテル結合、または非官能置換基例えば、ヒドロキシまたはハロゲンラジカルを含有してもよいラジカルの混合を含み、ここでラジカルは疎水性特性を維持すると理解すべきである。

#### 【0134】

ここで有用な上記の式の界面活性剤ベタインの例（ここでnは0である）には、アルキルベタイン、例えば、ココジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルジメチル- $\alpha$ -カルボキシエチルベタイン、セチルジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルビス-（2-ヒドロキシエチル）-カルボキシメチルベタイン、ステアリル-ビス-（2-ヒドロキシプロピル）-カルボキシメチルベタイン、オレイルジメチル- $\gamma$ -カルボキシプロピルベタイン、ラウリル-ビス-（2-ヒドロキシプロピル）- $\alpha$ -カルボキシエチルベタイン等がある。スルホベタインは、ココジメチルスルホプロピルベタイン、ステアリルジメチルスルホプロピルベタイン、ラウリル-ビス-（2-ヒドロキシエチル）-スルホプロピルベタイン等によって表されてもよい。

#### 【0135】

コンディショニング組成物に有用なアミドベタインおよびアミドスルホベタインの特別の例には、アミドカルボキシベタイン、例えば、ココアミドジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルアミドジメチルカルボキシメチルベタイン、セチルアミドジメチルカルボキシメチルベタイン、ラウリルアミド-ビス-（2-ヒドロキシエチル）-カルボキシメチルベタイン、ココアミド-ビス-（2-ヒドロキシエチル）-カルボキシメチルベタイン等がある。アミドスルホベタインは、ココアミドジメチルスルホプロピルベタイン、ステアリルアミドジメチルスルホプロピルベタイン、ラウリルアミド-ビス-（2-ヒドロキシエチル）-



スルホプロピルベタイ等で表してもよい。

#### 【0136】

##### 非イオン性界面活性剤

本発明の組成物は非イオン性界面活性剤を含有することができる。非イオン性界面活性剤には、アルキレンオキサイド基（本来的に親水性）の有機疎水性化合物との縮合により生成される化合物があり、これは本来的に脂肪族でもアルキル芳香族でもよい。

#### 【0137】

シャンプー組成物での使用に好ましい非限定的例の非イオン性界面活性剤には以下のものがある：

(1) アルキルフェノールのポリエチレンオキサイド縮合物、例えば、直鎖または分岐鎖構造のいずれかの約6～約20個の炭素原子を有するアルキル基を備えたアルキルフェノールの、エチレンオキサイドとの縮合生成物（前記エチレンオキサイドはアルキルフェノール1モル当たり約10～約60モルのエチレンオキサイドに等しい量存在する）；

#### 【0138】

(2) エチレンオキサイドと、プロピレンオキサイドとエチレンジアミン生成物の反応から得られる生成物との縮合から誘導されるもの；

(3) 約8～約18個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖構造の何れかの脂肪族アルコールと、エチレンオキサイドとの縮合生成物、例えば、ココナッツアルコール1モル当たり約10～約30モルのエチレンオキサイドを有するココナッツアルコールエチレンオキサイド縮合物（ココナッツアルコール部分は約8～約14個の炭素原子を有する）

#### 【0139】

(4) 式  $[R^1R^2R^3N \rightarrow O]$  の長鎖3級アミンオキサイド、ここで  $R^1$  は約8～約18個の炭素原子のアルキル、アルケニルまたはモノヒドロキシアルキルラジカル、0～約10のエチレンオキサイド部分、および0～約1のグリセリル部分を含有し、 $R^2$  および  $R^3$  は約1～約3個の炭素原子および0～約1のヒドロキシ基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ヒドロキシエチルまたはヒドロキシ

プロピルラジカルを含有する；

【0140】

(5) 式  $[R R' R'' P \rightarrow O]$  の長鎖3級ホスフィンオキサイド、ここでRは約8～約18個の炭素原子の鎖長さの範囲のアルキル、アルケニルまたはモノヒドロキシアリルラジカル、0～約10のエチレンオキサイド部分、および0～1のグリセリル部分を含有し、R' およびR'' は約1～約3個の炭素原子を含有するそれぞれアルキルまたはモノヒドロキシアリル基である；

【0141】

(6) 1～約3個の炭素原子の1つの短鎖アルキルまたはヒドロキシアリルラジカル（通常メチル）と、約8～約20個の炭素原子を含有するアルキル、アルケニル、ヒドロキシアリルまたはケトアルキルラジカルを含む1つの長い疎水性鎖、0～約10のエチレンオキサイド部分、および0～1のグリセリル部分を含有する長鎖ジアルキルスルホキサイド；

【0142】

(7) 米国特許第4, 565, 647号に記載されている例のアルキルポリサッカリド（APS）界面活性剤（例えば、アルキルポリグリコシド）であって（文献のすべてをここに挿入する）、この文献は約6～約30個の炭素原子を有する疎水性基と親水性基としてポリサッカリド（例えば、ポリグリコシド）を備えたAPS界面活性剤を開示し；任意に疎水性と親水性の部分に結合するポリアルキレンーオキサイド基があってもよく；およびアルキル基（即ち、疎水性部分）は飽和または不飽和、分岐または非分岐、および未置換または置換でもよく（例えば、ヒドロキシまたは環状環を有する）；好ましい材料はヘンケル（Henkel）、ICIアメリカンズおよびセピック（Seppic）から市販入手可能なアルキルポリグリコシドである；および

【0143】

(8) ポリオキシエチレンアルキルエーテル、例えば、式  $RO(CH_2CH_2)_nH$  のものおよびポリエチレングリコール（PEG）グリセリル脂肪エステル、例えば、式  $R(O)OCH_2CH(OH)CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$  のもの（ここでnは1～約200、好ましくは約20～約100であり、およびRは約8

～約22個の炭素原子を有するアルキルである)。

【0144】

#### コンディショニング剤

ここで有用なコンディショニング剤には、陽イオン性界面活性剤、高融点化合物、油性化合物、陽イオン性ポリマー、シリコン化合物、および非イオン性ポリマーがある。コンディショニング剤は洗浄用界面活性剤と組み合わせて、または洗浄用界面活性剤なしの組成物中に存在してもよい。

【0145】

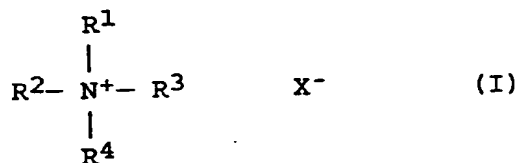
#### 陽イオン性界面活性剤

ここで有用な陽イオン性界面活性剤は当業者にいずれも公知である。

ここで有用な陽イオン性界面活性剤には一般式(I)に対応するものがあり：

【0146】

【化42】



【0147】

ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>の少なくとも1つは8～30個の炭素原子の脂肪族基または約22個以下の炭素原子を有する芳香族、アルコキシ、ポリオキシアルキレン、アルキルアミド、ヒドロキシアルキル、アリール、またはアルキルアリール基から選択され、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>の残りは独立して1～約22個の炭素原子の脂肪族基または約22個以下の炭素原子を有する芳香族、アルコキシ、ポリオキシアルキレン、アルキルアミド、ヒドロキシアルキル、アリール、またはアルキルアリール基から選択され；Xは塩形成陰イオン、例えば、ハロゲン（例えば、塩化物、臭化物）、アセテート、シトレート、ラクテート、グリコレート、ホスフェート、ニトレート、スルホネート、サルフェート、アルキルサルフェート、およびアルキルスルホネートラジカルから選択されるものである。脂肪族基は炭素および水素原子に加えて、エーテル結合および他の基、例

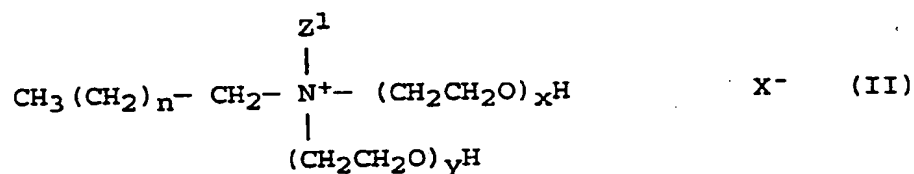
えば、アミノ基を含有することができる。長鎖脂肪族基、例えば、約12個以上の炭素のものは飽和でも不飽和でもありうる。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および $R^4$ が独立して $C_1$ から約 $C_{22}$ アルキルから選択される場合が好ましい。有用な非限定的陽イオン性界面活性剤の例には以下のCTFA規定を有する材料がある：クォータニウム-8、クォータニウム-24、クォータニウム-26、クォータニウム-27、クォータニウム-30、クォータニウム-33、クォータニウム-43、クォータニウム-52、クォータニウム-53、クォータニウム-56、クォータニウム-60、クォータニウム-62、クォータニウム-70、クォータニウム-72、クォータニウム-75、クォータニウム-77、クォータニウム-78、クォータニウム-80、クォータニウム-81、クォータニウム-82、クォータニウム-83、クォータニウム-84、およびその混合がある。

#### 【0148】

また、少なくとも1つの置換基が1以上の芳香族、エーテル、エステル、アミド、またはアミノ部分を置換基または結合としてラジカル鎖中に含有する親水性に置換された陽イオン性界面活性剤が好ましく、ここで $R^1$ — $R^4$ ラジカル少なくとも1つはアルコキシ（好ましくは $C_1$ — $C_3$ アルコキシ）、ポリオキシアルキレン（好ましくは $C_1$ — $C_3$ ポリオキシアルキレン）、アルキルアミド、ヒドロキシアルキル、アルキルエステルおよびその組み合わせから選択される1以上の親水性部分を含有する。好ましくは、親水性に置換された陽イオン性コンディショニング界面活性剤は、前述した範囲内に配置された2～約10の非イオン性親水性部分を含有する。好ましい親水性に置換された陽イオン性界面活性剤には以下の式(II)から(VII)のものがある。

#### 【0149】

#### 【化43】

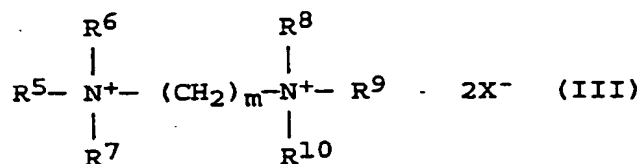


## 【0150】

ここでnは8～約28であり、x+yは2～約40であり、Z<sup>1</sup>は短鎖アルキル、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキル、より好ましくはメチル、または-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>Hであり、ここでx+y+zは60までであり、Xは先に定義したような塩形成陰イオンである。

## 【0151】

## 【化44】

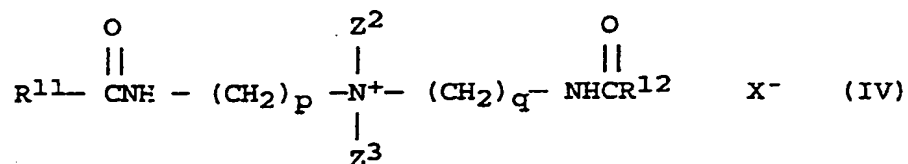


## 【0152】

ここで、mは1～5であり、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、およびR<sup>7</sup>の1以上は独立して、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルキルであり、残りは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHであり、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、およびR<sup>10</sup>の1つまたは2つは独立して、C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>アルキルであり、残りは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHであり、Xは先に定義したような塩形成陰イオンである。

## 【0153】

## 【化45】



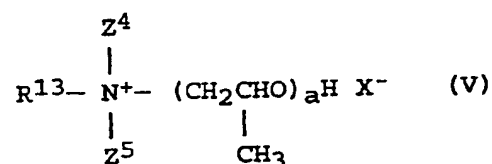
## 【0154】

ここで、Z<sup>2</sup>はアルキル、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキル、より好ましくはメチルであり、Z<sup>3</sup>は短鎖ヒドロキシアルキル、好ましくはヒドロキシメチル、または

ヒドロキシエチルであり、pおよびqは独立して、2～4を含む整数、好ましくは2～3を含む整数、より好ましくは2であり、R<sup>11</sup>、およびR<sup>12</sup>は独立して、置換または非置換ヒドロカルビル、好ましくはC<sub>12</sub> - C<sub>20</sub> アルキルまたはアルケニルであり、Xは先に定義したような塩形成陰イオンである。

【0155】

【化46】

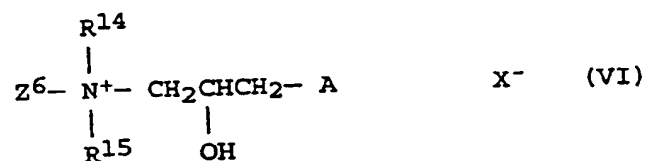


【0156】

ここで、R<sup>13</sup>はヒドロカルビル、好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>アルキル、より好ましくはメチルであり、Z<sup>4</sup>およびZ<sup>5</sup>は独立して短鎖ヒドロカルビル、好ましくはC<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>アルキルまたはアルケニル、より好ましくはエチルであり、aは、2～約40、好ましくは約7～約30であり、Xは先に定義したような塩形成陰イオンである。

【0157】

【化47】

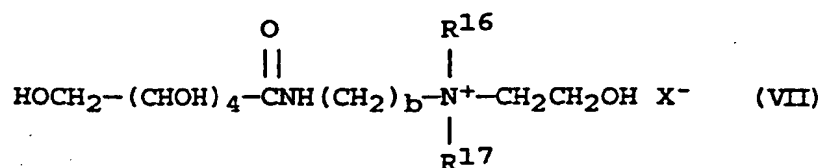


【0158】

ここで、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>は独立してC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>アルキル、より好ましくはメチルであり、Z<sup>6</sup>はC<sub>12</sub> - C<sub>22</sub> ヒドロカルビル、アルキルカルボキシまたはアルキルアミドであり、Aはプロテイン、好ましくはコラーゲン、ケラチン、ミルクプロテイン、シルク、大豆タンパク、小麦タンパクまたはその加水分解された形であり；Xは先に定義したような塩形成陰イオンである。

【0159】

【化48】



【0160】

ここで、 $b$ は2または3であり、 $\text{R}^{16}$  および  $\text{R}^{17}$  は独立して  $\text{C}_1-\text{C}_3$  ヒドロカルビル、好ましくはメチルであり、 $\text{X}$ は先に定義したような塩形成陰イオンである。有用な親水性に置換された陽イオン界面活性剤の非限定的な例には、以下のCTFA規定を有する材料がある：クォーターニウム-16、クォーターニウム-61、クォーターニウム-71、クォーターニウム-79加水分解コラーゲン、クォーターニウム-79加水分解ケラチン、クォーターニウム-79加水分解ミルクプロテイン、クォーターニウム-79加水分解シルク、クォーターニウム-79加水分解大豆タンパクおよびクォーターニウム-79加水分解小麦タンパクがある。非常に好ましい化合物には、以下の商品名の市販入手可能な材料がある：ウイトコ・ケミカル (Witco Chemical) からの VARIQUAT K1215 および 638、マックインタイラーからの MACKPRO KLP、MACKPRO WLW、MACKPRO MLP、MACKPRO NSP、MACKPRO NLW、MACKPRO WWP、MACKPRO NLP、MACKPRO SLP、アクゾ (Akzo) からの ETHOQUAD 18/25、ETHOQUAD 0/12PG、ETHOQUAD C/25、ETHOQUAD S/25 および ETHODUOQUAD、ヘンケルからの DEHYQUAT SP および ICI・アメリカスからの ATLAS G265。

【0161】

1級、2級および3級脂肪アミンの塩も好適な陽イオン性界面活性剤である。好ましくはこのようなアミンのアルキル基は約12～約22個の炭素原子を有し、置換されても未置換でもありうる。アミド置換3級脂肪アミンが特に有用である。ここで有用なこのようなアミンには、ステアラミドプロピルジメチルアミン

、ステアラミドプロピルジエチルアミン、ステアラミドエチルジエチルアミン、ステアラミドエチルジメチルアミン、パルミトアミドプロピルジメチルアミン、パルミトアミドプロピルジエチルアミン、パルミトアミドエチルジエチルアミン、パルミトアミドエチルジメチルアミン、ベヘンアミドプロピルジメチルアミン、ベヘンアミドプロピルジエチルアミン、ベヘンアミドエチルジエチルアミン、ベヘンアミドエチルジメチルアミン、アラキドアミドプロピルジメチルアミン、アラキドアミドプロピルジエチルアミン、アラキドアミドエチルジエチルアミン、アラキドアミドエチルジメチルアミン、ジエチルアミノエチルステアルアミドがある。またジメチルステアルアミン、ジメチル大豆油アミン、大豆油アミン、ミリスチルアミン、トリデシルアミン、エチルステアリルアミン、N-牛脂プロパンジアミン、エトキシレート化（5モルのエチレンオキシドを有する）ステアリルアミン、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、およびアラキジルベヘニルアミンがある。これらのアミンも、酸、例えば、L-グルタミン酸、乳酸、塩酸、リンゴ酸、琥珀酸、酢酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸、L-グルタミン酸ヒドロクロライド、およびその混合；より好ましくはL-グルタミン酸、乳酸、クエン酸と組み合わせて使用することができる。有用なものに含まれる陽イオン性アミン界面活性剤は米国特許第4, 275, 055号、ナッチガル（N a c h t i g a l）ら、1981年6月23日登録に開示されており、ここに文献のすべてを挿入する。

ここでの使用のための陽イオン性界面活性剤も複数のアンモニウム4級部分またはアミノ部分またはその混合を含有してもよい。

#### 【0162】

##### 高融点化合物

組成物は、少なくとも約25℃の融点を有し、脂肪アルコール、脂肪酸、脂肪アルコール誘導体、脂肪酸誘導体、炭化水素、ステロイド、およびその混合からなる群から選択される高融点化合物を有してもよい。理論に縛られないが、これらの高融点化合物は毛髪表面を覆い摩擦を低減し、よって毛髪上に滑らかな感覚と櫛どおりのしやすさを与えることとなると考えられる。このセクションで開示される化合物は、いくつかの例では1以上の分類に属することもでき、例えば、い



くつかの脂肪アルコール誘導体は脂肪酸誘導体として分類することができることは当業者に理解されている。しかし、得られる分類はその特定の化合物への限定を意図するのではなく、分類および学術用語の便宜のためになされる。更に、二重結合の数および位置、分岐の長さおよび位置に依存して、ある必要な炭素原子を有するある化合物は約25℃以下の融点を有してもよいことは当業者に理解されている。低融点のこのような化合物はこのセクションに含まれることを意図しない。高融点化合物の非限定的な例は、インターナショナル・コスメティック・イングredient・ディクショナリー (International Cosmetic Ingredient Dictionary) 第5版、1993年、CTFA・コスメティック・イングredient・ハンドブック (Cosmetic Ingredient Handbook) 第2版、1992年に見られ、その両方の文献の全体をここに挿入する。

#### 【0163】

ここで有用な脂肪アルコールは、約14～約30個の炭素原子、好ましくは約16～約22個の炭素原子を有するものである。これらの脂肪アルコールは直鎖または分岐鎖アルコールでもよく、飽和または不飽和でもよい。脂肪アルコールの非限定的な例にはセチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、およびその混合がある。

#### 【0164】

ここで有用な脂肪酸は、約10～約30個の炭素原子、好ましくは約12～約22個の炭素原子、より好ましくは約16～約22個の炭素原子を有するものである。これらの脂肪酸は直鎖または分岐鎖酸でもよく、飽和または不飽和でもよい。また、ここでの要求に合う2価の酸、3価の酸および他の多価の酸も含まれる。またこれらの脂肪酸の塩もここでは含まれる。脂肪酸の非限定的な例にはラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、セバシン酸、およびその混合がある。

#### 【0165】

ここで有用な脂肪アルコール誘導体および脂肪酸誘導体には、脂肪アルコールのアルキルエーテル、アルコキシレート化脂肪アルコール、アルコキシレート化

脂肪アルコールのアルキルエーテル、脂肪アルコールのエステル、エステル化可能なヒドロキシ基を有する化合物の脂肪酸エステル、ヒドロキシ置換脂肪酸、およびその混合がある。非限定的な脂肪アルコール誘導体および脂肪酸誘導体の例には、メチルステアリルエーテルのような材料；セテス(ceteth)シリーズの化合物、例えば、セテスー1～セテスー45（これは、セチルアルコールのエチレングリコールエーテルであり、ここで数字の規定は存在するエチレングリコール部分の数を表す）；ステアレス(steareth)シリーズの化合物、例えば、ステアレスー1～10（これは、ステアレスアルコールのエチレングリコールエーテルであり、ここで数字の規定は存在するエチレングリコール部分の数を表す）；セテアレス1～セテアレスー10（これは、セテアレス(ceteareth)アルコールのエチレングリコールエーテル、即ち主としてセチルおよびステアリルアルコールを含有する脂肪アルコールの混合であり、ここで数字の指定は存在するエチレングリコール部分の数を表す）；直前に記載したセテス、ステアレスおよびセテアレス化合物の $C_{1}-C_{30}$  アルキルエーテル；べヘニルアルコールのポリオキシエチレンエーテル；エチルステアレート、セチルステアレート、セチルパルミテート、ステアリルステアレート、ミリスチルミリスチレート、ポリオキシエチレンセチルエーテルステアレート、ポリオキシエチレンステアリルエーテルステアレート、ポリオキシエチレンラウリルエーテルステアレート、エチレングリコールモノステアレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンジステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、プロピレングリコールジステアレート、トリメチロールプロパンジステアレート、ソルビタンステアレート、ポリグリセリルステアレート、グリセリルモノステアレート、グリセリルジステアレート、グリセリルトリスステアレート、およびその混合がある。

#### 【0166】

ここで有用な炭化水素には少なくとも約20個の炭素を有する化合物がある。

ここで有用なステロイドにはコレステロールのような化合物がある。

高純度の単一化合物の高融点化合物が好ましい。純粋なセチルアルコール、ステアリルアルコールおよびべヘニルアルコールの群から選択される純粋脂肪アルコールの単一化合物が非常に好ましい。ここで「純粋」とは、化合物が少なくと

も約90%の純度、好ましくは少なくとも約95%純度を有することを意味する。高純度のこれらの単一の化合物は、消費者が組成物をすすぎ落とす時に毛髪からの良好なすすぎ特性を提供する。

#### 【0167】

ここで有用な市販入手可能な高融点化合物には：新日本理化（大阪、日本）から入手可能な商品名KONOLシリーズ、およびNOF（東京、日本）から入手可能な商品名NAAシリーズを有するセチルアルコール、ステアシルアルコールおよびベヘニルアルコール；和光（大阪、日本）から入手可能な商品名1-DOCOSANOLを有する純粋なベヘニルアルコール、アクゾ（シカゴ、イリノイ、USA）から入手可能な商品名NEOFAT、ウイトコ社（ダブリン、オハイオ、USA）から入手可能な商品名HYSTRENE、およびベビー（Vevy）（ジェノバ、イタリア）から入手可能な商品名DERMAを有するいろいろな脂肪酸；およびニッコウから入手可能な商品名NIKKOL AGUASOME LAを有するコレステロールがある。

#### 【0168】

##### 油性化合物

組成物は約25℃以下の融点を有する第1の油性化合物、第2の油性化合物、およびその混合からなる群から選択される油性化合物を含有する。ここで有用な油性化合物は揮発性でも不揮発性でもよい。理論に縛られないが、油性化合物は毛髪に浸透し毛髪のヒドロキシ結合を改良し、これによって毛髪にやわらかさと柔軟性を提供することとなると考えられる。油性化合物は第1の油性化合物か第2の油性化合物のいずれかをここで記載したように含有してもよい。好ましくは、第1の油性化合物と第2の油性化合物の混合を用いる。このセクションの油性化合物は前述した高融点化合物から区別されるものである。油性化合物の非限定的な例はインターナショナル・コスメティック・イングレディエント・ディクショナリー（International Cosmetic Ingredient Dictionary）第5版、1993年、CTFA・コスメティック・イングレディエント・ハンドブック（Cosmetic Ingredient Handbook）第2版、1992年に見られ、その両方の文献の全体を

ここに挿入する。

【0169】

#### 第1の油性化合物

ここで有用な脂肪アルコールには、約10～約30個の炭素原子、好ましくは約12～約22個の炭素原子、より好ましくは約16～約22個の炭素原子を有するものがある。これらの脂肪アルコールは直鎖または分岐鎖アルコールでもよく、飽和または不飽和でもよいが好ましくは不飽和アルコールである。これらの化合物の非限定的な例には、オレイルアルコール、パルミトレイックアルコール、イソステアシルアルコール、イソセチルアルコール、ウンデカノール、オクチルドデカノール、オクチルデカノール、オクチルアルコール、カプリリックアルコール、デシルアルコールおよびラウリルアルコールがある。

【0170】

ここで有用な脂肪酸には、約10～約30個の炭素原子、好ましくは約12～約22個の炭素原子、より好ましくは約16～約22個の炭素原子を有するものがある。これらの脂肪酸は直鎖または分岐鎖酸でもよく、飽和または不飽和でもよい。好適な脂肪酸には例えば、オレイン酸、リノレン酸、イソステアリン酸、リノレン酸、エチルリノレン酸、エチルリノレン酸、アラチドニン酸、およびリシノリン酸がある。

【0171】

ここでの脂肪酸誘導体および脂肪アルコール誘導体は、例えば、脂肪アルコールのエステル、アルコキシレート化脂肪アルコール、脂肪アルコールのアルキルエーテル、アルコキシレート化脂肪アルコールのアルキルエーテルおよびその混合が含まれることが規定される。非限定的な脂肪酸誘導体および脂肪アルコール誘導体の例には例えば、メチルリノレート、エチルリノレート、イソプロピルリノレート、イソデシルオレエート、イソプロピルルオレエート、エチルオレエート、オクチルドデシルオレエート、オレイルオレエート、デシルオレエート、ブチルオレエート、メチルオレエート、オクチルドデシルステアレート、オクチルドデシルイソステアレート、オクチルドデシルイソパルミテート、オクチルイソパラルゴネート、オクチルパラルゴネート、ヘキシルイソステアレート、イソブ

ロピルイソステアレート、イソデシルイソノナノエート、Oleth-2、ペンタエリスリトールテトラオレエート、ペンタエリスリトールテトライソステアレート、トリメチロールプロパントリオレエート、およびトリメチロールプロパントリイソステアレートがある。

#### 【0172】

ここで有用な市販入手可能な第1の油性化合物には：新日本理化から入手可能な商品名UNJECOL 90BHRを有するオレイルアルコール、高級アルコール工業（千葉、日本）から入手可能な商品名KAKPTIおよびKAKTTIを有するペンタエリスリトールテトライソステアレートおよびトリメチロールプロパントリイソステアレート、新日本理化から入手可能な化合物の名前として同じ商品名を有するペンタエリスリトールテトラオレエート、新日本理化から入手可能な商品名ENUJERUBUシリーズを有するトリメチロールプロパントリオレエート、シェアー（Scher）から入手可能な商品名SCHERCEMOLシリーズを有するいろいろな液体エステル、および高級アルコール工業から入手可能な商品名HISのヘキシルイソステアレートおよび商品名ZPISを有するイソプロピルイソステアレートがある。

#### 【0173】

##### 第2の油性アルコール

ここで有用な第2の油性化合物は、約25℃以下の融点を有する限りは飽和でも不飽和でもよい直鎖、環状および分岐鎖炭化水素を含む。これらの炭化水素は約12～約40個の炭素原子、好ましくは約12～約30個の炭素原子、好ましくは約12～約22個の炭素原子を有する。ここではアルケニルモノマーのポリマー状炭化水素、例えば、C<sub>2-6</sub> アルケニルモノマーのポリマーも包含する。これらのポリマーは直鎖または分岐鎖ポリマーでもよい。直鎖ポリマーは典型的に比較的短い長さであり、前述したような炭素原子総数を有する。分岐鎖ポリマーは実質的により高い鎖長さを有する。このような材料の数平均分子量は幅広く変化しうるが、典型的に約500以下、好ましくは約200～約400、より好ましくは約300～約350である。いろいろなグレードのミネラルオイルもここでは有用である。ミネラルオイルは石油から得られる炭化水素の液体混合物で

ある。好適な炭化水素材料の特定の例には、パラフィンオイル、ミネラルオイル、ドデカン、イソドデカン、ヘキサデカン、イソヘキサデカン、エイコセン、イソエイコセン、トリデカン、テトラデカン、ポリブテン、ポリイソブテン、およびその混合がある。ミネラルオイル、イソドデカン、イソヘキサデカン、ポリブテン、ポリイソブテン、およびその混合からなる群から選択される炭化水素がここの使用に好ましい。

#### 【0174】

ここで有用な市販入手可能な第2の油性化合物には、プレスパーズ (Presperse) (サウスプレインフィールド、ニュージャージー、USA) から入手可能な商品名 PERMETHYL 99A、PERMETHYL 101A および PERMETHYL 1082 のイソドデカン、イソヘキサデカン、イソエイコセン、アモコ・ケミカルズ (Amoco Chemicals) (シカゴ、イリノイ、USA) から入手可能な商品名 INDOPOL H-100 のイソブテンとノーマルブテンのコポリマー、ウィツコから入手可能な商品名 BENOL のミネラルオイル、エクソン・ケミカル社 (Exxon Chemical) (ヒューストン、テキサス、USA) からの商品名 ISOPAR のイソパラフィン、モービル・ケミカル社からの商品名 PURE SYN 6 の $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、およびモービル・ケミカル社からの商品名 MOBIL ESTER P 43 のトリメチロールプロパントリカプリレート／トリカプレートがある。

#### 【0175】

##### 陽イオン性ポリマー

ここで使用するように、ポリマーという用語は1のタイプのモノマーの重合によって形成されるか、または2以上のタイプのモノマーによって形成される（即ちコポリマー）材料を包含すべきである。

好ましくは、陽イオン性ポリマーは水溶性陽イオンポリマーである。「水溶性」陽イオンポリマーとは、水中に十分に溶解して約25℃で水（蒸留水またはそれと同等）の中での濃度0.1%で裸眼で実質的に透明な溶液を形成するポリマーを意味する。好ましいポリマーは十分に溶解して約0.5%の濃度で、より好ましくは1.0%の濃度で実質的に透明な溶液を形成する。

## 【0176】

陽イオン性ポリマー自身は、一般に少なくとも約5000、典型的に少なくとも約10,000で約10,000,000以下の重量平均分子量を有する。好ましくは、分子量は約100,000～約2,000,000である。陽イオン性ポリマーは一般に陽イオン性窒素含有部分、例えば、4級アンモニウムまたは陽イオン性アミノ部分およびその混合を含有する。

## 【0177】

陽イオンの電荷密度は好ましくは少なくとも約0.1 meq/gram、より好ましくは少なくとも約1.5 meq/gram、さらにより好ましくは少なくとも約1.1 meq/gram、またより好ましくは少なくとも約1.2 meq/gramである。陽イオン性ポリマーの陽イオン電荷密度はケルダール法 (Kjeldahl) によって決定できる。当業者はアミノ含有ポリマーの電荷密度はpHおよびアミノ基の等電点に依存して変化してもよいことを認識している。電荷密度は意図した使用のpHで先の制限内であるべきである。

## 【0178】

いずれの陰イオン性カウンターイオンをも、水溶解度の判定基準にあえば、陽イオンポリマー用に使用することができる。好適なカウンターイオンにはハライド (例えば、Cl、Br、I、またはF、好ましくはCl、BrまたはI)、サルフェート、およびメチルサルフェートがある。このリストは排他的でないので他のものも使用することができる。

陽イオン性窒素含有部分は、一般に置換基として、陽イオン性ヘアコンディショニングポリマーの全モノマーユニットの1フラクション上に存在する。従って、陽イオン性ポリマーは、4級アンモニウムまたは陽イオン性アミン置換モノマーユニットと他のスペーサーモノマーユニットとしてここで示す非陽イオン性ユニットとのコポリマー、ターポリマー等を含有することができる。このようなポリマーは業界で公知であり、その種類はCTFA・コスメティック・イングredient・ディクショナリー (Cosmetic Ingredient Dictionary) 第3版、Estrin、CrosleyおよびHaynes編集 (ザ・コスメティック、トイレタリー、アンド・フレグランス・アソシエー

ション社、ワシントン、D. C. 1982年) に見ることができる。

#### 【0179】

好適な陽イオン性ポリマーには、例えば、陽イオン性アミンまたは4級アンモニウム官能性を有するビニルモノマーと水溶性のスペーサーモノマー、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、アルキルおよびジアルキルアクリルアミド、アルキルおよびジアルキルメタクリルアミド、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ビニルカプロラクトン、およびビニルピロリドンとのコポリマーがある。アルキルおよびジアルキル置換モノマーは好ましくは $C_1-C_7$ アルキル基、より好ましくは、 $C_1-C_3$ アルキル基を有する。他の好適なスペーサーモノマーにはビニルエステル、ビニルアルコール（ポリビニルアセテートの加水分解によって形成される）、マレイン酸無水物、プロピレングリコールおよびエチレングリコールがある。

#### 【0180】

陽イオン性アミンは、特定の種および組成物のpHに依存して1級、2級または3級アミンでありうる。一般に、2級および3級アミン、特に3級アミンが好ましい。

アミン置換ビニルモノマーをアミンの形で重合し、次いで任意に4級化反応によってアンモニウムに変えることができる。アミンは同様に4級化した後ポリマーの形成をすることもできる。例えば、3級アミン官能基を式 $R'X$ の塩との反応によって4級化できる（ここで $R'$ は短鎖アルキル、好ましくは $C_1-C_7$ アルキル、より好ましくは、 $C_1-C_3$ アルキルであり、 $X$ は4級化アンモニウムと水溶性塩を形成する陰イオンである）。

#### 【0181】

好適な陽イオン性アミノおよび4級アンモニウムモノマーには例えば、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、モノアルキルアミノアルキルアクリレート、モノアルキルアミノアルキルメタクリレート、トリアルキルメタクリロキシアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアクリロキシアルキルアンモニウム塩、ジアリル4級アンモニウム塩で置換されたビニル化合物および環状陽イオン性窒素含有環、例えば、ピリジニウム、イミ



ダゾリウム、および4級化ピロリドンを含むビニル4級アンモニウムモノマー、例えば、アルキルビニルイミダゾリウム、アルキルビニルピリジニウム、およびアルキルビニルピロリドン塩がある。これらのモノマーのアルキル部分は好ましくは低級アルキル、例えば、C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>アルキル、より好ましくは、C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>アルキルである。ここでの使用に好適なアミン置換ビニルモノマーにはジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドがあり、ここでアルキル基は好ましくはC<sub>1</sub>—C<sub>7</sub>ヒドロカルビル、より好ましくは、C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>アルキルである。

#### 【0182】

陽イオン性ポリマー自身はアミン—および/または4級アンモニウム置換モノマーおよび/または適合可能なスペーサーモノマーから誘導されるモノマーユニットの混合物を含有することができる。

#### 【0183】

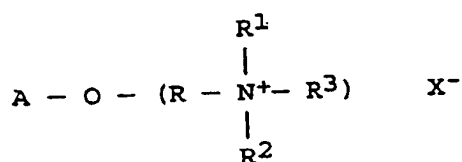
好適な陽イオン性ヘアコンディショニングポリマーには、米国特許第4,009,256号に記載されているように（ここに文献を挿入する）、例えば；1-ビニル-2-ピロリドンと1-ビニル-3-メチルイミダゾリウム塩（例えば、塩化物塩）とのコポリマー（コスメティック、トイレタリー、アンド・フレグランス・アソシエーション（「CTFA」）により業界でポリクウォーターニウム-16で示される）、例えば、BASFワンドット（Wyandotte）社（パーシッパニー、NJ、USA）からLUVIQUATの商品名（例えば、LUVIQUAT FC370）で市販入手可能なもの；1-ビニル-2-ピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートとのコポリマー（CTFAにより業界でポリクウォーターニウム-11で示される）、例えば、ガフ（Gaf）社（ウェイニ、NJ、USA）からGAFQUATの商品名で（例えば、GAFQUAT 755N）入手可能なもの；陽イオン性ジアリル4級アンモニウム含有ポリマー（例えば、ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマーおよびアクリルアミドとジメチルジアリルアンモニウムクロライドのコポリマー、（それぞれCTFAにより業界でポリクウォーターニウム6およびポリクウォーター

ニウム7で示される)を含む) ; および3~5個の炭素原子を有する不飽和カルボン酸のホモ-およびコ-ポリマーのアミノアルキルエステルの鉍酸塩がある。使用できる他の陽イオン性ポリマーには、ポリサッカリドポリマー、例えば、陽イオン性セルロース誘導体および陽イオン性でんぷん誘導体がある。

ここでの使用に好適な陽イオン性ポリサッカリドポリマー材料には次式のものがある。

【0184】

【化49】



【0185】

ここで：Aは無水グルコース残基、例えば、でんぷんまたはセルロースの無水グルコース残基であり、Rはアルキレンオキシアルキレン、ポリオキシアルキレン、またはヒドロキシアルキレン基、またはその組み合わせであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>は独立して、アルキル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、アルコキシアルキル、またはアルコシアリール基であり、各基は約18個以下の炭素原子を含有し、各陽イオン部分のための炭素原子の総数(即ちR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>中の炭素原子の合計)は好ましくは、約20以下であり、Xは前述したような陰イオン性カウンターイオンである。

【0186】

陽イオン性セルロースは、アマコール(Amerchol)社(エジソン、NJ、USA)からポリマーJRおよびLRシリーズのポリマーで、トリメチルアンモニウム置換エポキシドと反応したヒドロキシエチルセルロースの塩(CTFAにより業界でポリクウォーターニウム10で示される)として入手可能である。別のタイプの陽イオン性セルロースには、ラウリルジメチルアンモニウム置換エポキシドと反応したヒドロキシエチルセルロースのポリマー状4級アンモニウム塩(業界(CTFA)でポリクウォーターニウム24で示される)がある。こ

これらの材料はアマコール (Amerchol) 社 (エジソン、NJ、USA) から商品名ポリマーLM-200で入手可能である。

【0187】

使用することができる他の陽イオン性ポリマーには、グアーガム誘導体、例えば、グアーヒドロキシプロピルトリモニウムクロライド (セラネス (Celanese) 社からJaguar Rシリーズで市販入手可能) がある。他の材料には4級窒素含有セルロースエーテル (例えば、米国特許第3,962,418号に記載されているような、(ここに文献を挿入する)) およびエーテル化セルロースとでんぶんのコポリマー (例えば、米国特許第3,958,581号に記載されているような、(ここに文献を挿入する)) がある。

【0188】

シリコーン化合物

ここで有用なコンディショニング剤にはシリコーン化合物がある。シリコーン化合物自身は、揮発性溶解性または非溶解性、または不揮発性溶解性または非溶解性シリコーンコンディショニング剤を含有しうる。溶解性とはシリコーン化合物が組成物のキャリアーと同じ相の部分的形成するように混和することを意味する。非溶解性とはシリコーンがシリコーンのコアセルベートのエマルジョンまたはけん濁液の形に、キャリアーから別の不連続相を形成することを意味する。

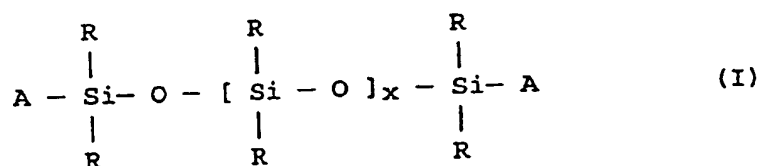
【0189】

好適なシリコーン流体には、ポリアルキルシロキサン、ポリアリールシロキサン、ポリアルキルアリールシロキサン、ポリエーテルシロキサンコポリマー、およびその混合がある。ヘアコンディショニング特性を有する不揮性シリコーン化合物を使用することもできる。

ここでのシリコーン化合物には、また以下の構造 (I) を有するポリアルキルまたはポリアリールシロキサンがある。

【0190】

【化50】



## 【0191】

ここでRはアルキルまたはアリールであり、xは約7～約8000の整数である。

「A」はシリコン鎖の末端をブロックする基を表す。シロキサン鎖(R)上またはシロキサン鎖末端(A)で置換されたアルキルまたはアリール基は、得られたシリコンが室温で流動性を残し、分散性があり、毛髪に適用したときに刺激性の毒性も有害性もなく、組成物中の他の成分と適合し、通常の使用および貯蔵条件下で化学的に安定で、毛髪に付着しコンデイショニングできるかぎり、いかなる構造をも有することができる。好適なA基には、ヒドロキシ、メチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびアリールオキシがある。ケイ素原子上の2つのR基は同じ基でも異なった基を表してもよい。好ましくは2つのR基は同じ基を表す。好適なR基には、メチル、エチル、プロピル、フェニル、メチルフェニルおよびフェニルメチルがある。好ましいシリコン化合物は、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、およびポリメチルフェニルシロキサンである。ジメチコンとしても公知であるポリジメチルシロキサンが特に好ましい。使用できるポリアルキルシロキサンには例えば、ポリジメチルシロキサンがある。これらのシリコン化合物は例えば、ジェネラル・エレクトリック社からViscasil RおよびSF96シリーズでおよびダウ・コーニングからDow Corning 200シリーズで入手可能である。

## 【0192】

ポリアルキルアリールシロキサン流体を使用することもでき、例えば、ポリメチルフェニルシロキサンがある。これらのシロキサンは例えば、ジェネラル・エレクトリック社からSF 1075メチルフェニル流体としてまたはダウ・コーニングから556 Cosmetic Grade Fluidとして入手できる。

## 【0193】

高アリール化シリコン化合物、例えば、約1.46以上、特に約1.52以上の屈折率を有する高フェニル化ポリエチルシリコンが毛髪の輝き特性を強めるのに特に好ましい。これらの高屈折率シリコン化合物を用いる場合には、以下に記載するような、例えば、界面活性剤またはシリコン樹脂などの展着剤と混合して、表面張力を低減し材料の膜形成能力を強めるべきである。

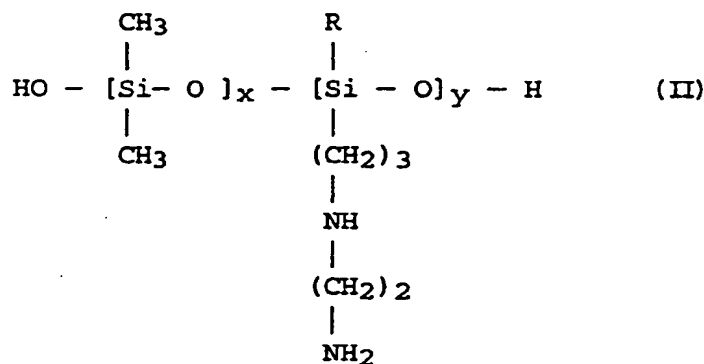
使用できるシリコン化合物には例えば、エチレンオキシドまたはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物も使用することもできるが、ポリプロピレンオキシド変性ポリジメチルシロキサンがある。エチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシド濃度はシリコンの分散特性を阻害しないように十分に低くあるべきである。これらの材料はジメチコンコポリオールとして公知である。

#### 【0194】

他のシリコン化合物にはアミノ置換材料がある。好適なアルキルアミノ置換シリコン化合物には以下の構造(II)によって表されるものがある。

#### 【0195】

##### 【化51】



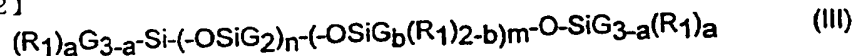
#### 【0196】

ここでRはCH<sub>3</sub>またはOHであり、xおよびyは分子量に依存する整数であり、平均分子量は約5000～10,000である。このポリマーは「アモジメチコン」としても公知である。

好適なアミノ置換シリコン流体には式(III)で表されるものがある。

#### 【0197】

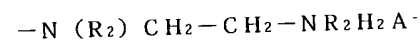
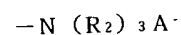
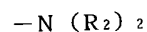
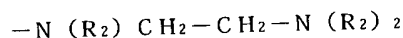
【化52】



【0198】

ここでGは水素、フェニル、OH、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキルからなる群から選択され、好ましくはメチルであり；aは0または1～3の整数を表し、好ましくは0であり；bは0または1を表し、好ましくは1であり；n+mの合計は1～2000、好ましくは50～150の数であり、nは0～1999、好ましくは49～149の数を表すことができ、mは1～2000、好ましくは1～10の整数を表すことができ；、R<sub>1</sub>は式C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>Lの1価のラジカルであり、ここでqは2～8の整数であり、Lは下記から選択される。

【0199】



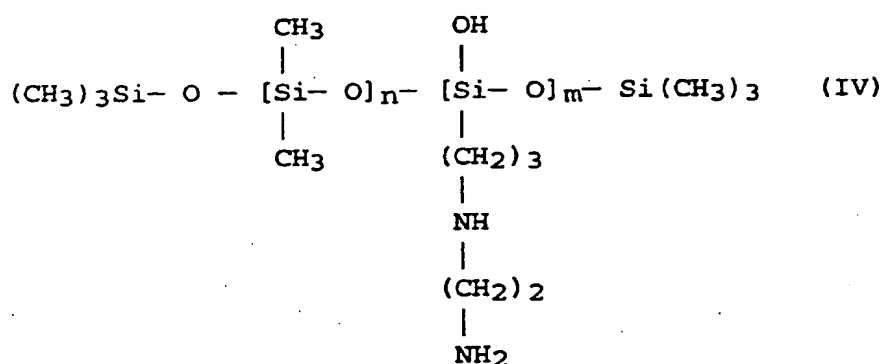
ここでR<sub>2</sub>は水素、フェニル、ベンジル、飽和炭化水素ラジカル、好ましくは1～20個の炭素原子を有するアルキルラジカルからなる群から選択され、A<sup>-</sup>はハライドイオンを表す。

【0200】

式(III)に対応する特に好ましいアミノ置換シリコーンは式(IV)の「トリメチルシリルアモジメチコン」として公知のポリマーである。

【0201】

【化53】



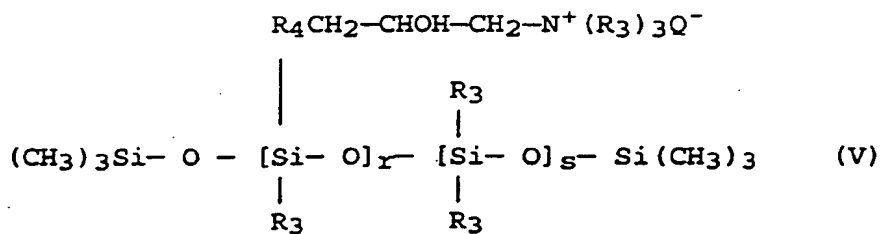
## 【0202】

この式において、nおよびmは所望の化合物の正確な分子量に依存して選択される。

使用できる他のアミノ置換シリコンポリマーは次の式(V)によって表される。

## 【0203】

## 【化54】



## 【0204】

ここで、R<sub>3</sub>は1～18個の炭素原子を有する1価の炭化水素ラジカル、好ましくはアルキルまたはアルケニルラジカル、例えば、メチルを表し；R<sub>4</sub>は炭化水素ラジカル、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキレンラジカルまたはC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>、より好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキレンオキシラジカルを表し；Q<sup>-</sup>はハライドイオン、好ましくはクロライドであり；rは2～20、好ましくは2～8の平均統計値を表し；sは20～200、好ましくは20～50の平均統計値を表す。このクラスの好ましいポリマーはユニオン・カーバイド(Union Carbide)から名称「UCAR SILICONE ALE56」で入手可能である。

## 【0205】

好適な不揮発性分散シリコン化合物を開示する文献には、米国特許第2, 826, 551号(Green)；米国特許第3, 964, 500号(Drakoff)、1976年6月22日登録；米国特許第4, 364, 837号(Pader)；および英国特許第849, 433号(Woolston)があり、これらの文献の全体をここに挿入する。ペトラーチ・システム社(Petrarch System)によって1984年頒布された「シリコン化合物」もその全体をここに挿入する。この文献は幅広く(範囲外ではないが)好適なシリコン化合物のリストを提供する。

#### 【0206】

特に有用でありうる他の不揮発性分散シリコンはシリコンゴムである。ここで使用するように、「シリコンゴム」という用語は、25℃で1, 000, 000センチストック以上の粘度を有するポリオルガノシロキサン材料を意味する。ここで記載されるシリコンゴムは前述のシリコン化合物といくらか重なりを有することができる理解される。この重なりはこれらの材料の何れかについての限定を意図するのではない。シリコンゴムはペトラーチによって記載され、他に米国特許第4, 152, 416号Spitzerら、1979年5月1日登録)および、Noll、Walterの「ケミストリー・アンド・テクノロジー・オブ・シリコン」、ニューヨーク、アカデミック・プレス 1968がある。シリコンゴムはジェネラル・エレクトリック・シリコン・ラバー・プロダクツ・データ・シートSE30、SE33、SE54およびSE76にも記載される。これら記載された文献のすべての全体をここに挿入する。典型的に「シリコンゴム」は約200, 000以上、一般的に約200, 000～約1, 000, 000の質量分子量を有する。特定の例には、ポリジメチルシロキサン、ポリ(ジメチルシロキサンメチルビニルシロキサン)コポリマー、ポリ(ジメチルシロキサンジフェニルシロキサンメチルビニルシロキサン)コポリマーおよびその混合がある。

#### 【0207】

シリコン樹脂も有用であり、これは高架橋のポリマー状シロキサン系である。架橋はシリコン樹脂の製造中に3官能および4官能シランを1官能または2



官能またはその両方のシランとともに組み込むことによって導入される。この業界でよく理解されているように、シリコーン樹脂を得るために必要な架橋度はシリコーン樹脂中に導入される特定のシランユニットによって変化する。一般に、十分な濃度の3官能および4官能シロキサンモノマーユニットを有し、それゆえに十分な濃度の架橋を有し、剛直で固いフィルムに乾燥するようなシリコーン材料がシリコーン樹脂になると考えられる。酸素原子のケイ素原子に対する割合は特定のシリコーン材料中の架橋レベルを示す。ケイ素原子当たり少なくとも約1.1個の酸素原子を有するシリコーン材料が一般にここでのシリコーン樹脂である。好ましくは、酸素：ケイ素原子の割合は少なくとも約1.2：1.0である。シリコーン樹脂の製造に使用されるシランには、モノメチル、ジメチル、トリメチル、モノフェニル、ジフェニル、メチルフェニル、モノビニル、およびメチルビニルクロロシランおよびテトラクロロシランがあり、メチル置換シランがもっとも一般的に使用される。好ましい樹脂はジェネラル・エレクトリックからGE SS4230およびSS4267で提供される。市販入手可能なシリコーン樹脂は一般に低粘度の揮発性または不揮発性シリコーン流体中に溶解された形で供給される。ここでの使用のためのシリコーンは、当業者に容易に理解されるように、このような溶解された形で本組成物中に供給および導入されるべきである。理論で縛るのではないが、シリコーン樹脂は他のシリコーン化合物の毛髪上への付着を強め高屈折率量で毛髪の光沢を強めることができると考えられる。

#### 【0208】

他の有用なシリコーン樹脂は、シリコーン樹脂パウダー、例えば、CTFA規定のポリメチルシルセクイオキサン（東芝シリコーンからTospearlとして市販入手可能である）を与える材料である。

これらのシリコーン化合物の製造方法は、「エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・エンジニアリング」、15巻、第2版pp204-308、John Wiley & Sons社、1989年に見ることができ、ここにその文献全体を挿入する。

#### 【0209】

特に、シリコーン材料およびシリコーン樹脂は「MDTQ」命名法として当業者によく知られている略式命名法により便宜的に定義される。このシステムでは、シリコーンはシリコーンを作り上げるいろいろなシロキサンモノマーユニットの存在により記載される。簡単に、シンボルMは1官能ユニット  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$  を表し；Dは2官能ユニット  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  を表し；Tは3官能ユニット  $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1.5}$  を表し；Qは4官能ユニット  $\text{SiO}_2$  を表す。ユニットの記号のプライム、例えば、M'、D'、T'、およびQ' はメチル以外の置換基を表し、それぞれの存在に対して特に定義しなければならない。典型的な別の置換基にはビニル、フェニル、アミノ、ヒドロキシ、等のような基がある。シリコーン中の各タイプの総数またはそれらの平均を示す記号の添え字の観点から、または分子量と組み合わせて特に示された比として、種々のユニットのモル比が、MDTQシステム下でのシリコーン材料の記述を完結する。シリコーン樹脂中でD、D'、Mおよび/またはM' に対するT、Q、T'、および/またはQ' のより高い相対モル量がより高いレベルの架橋を表す。しかし、先に議論したように、架橋の全体レベルは酸素のシリコンに対する割合によって表すことも可能である。

#### 【0210】

ここでの使用のための好ましいシリコーン樹脂は、MQ、MT、MTQ、MQ、およびMDTQ樹脂である。故に、好ましいシリコン置換基はメチルである。MQ樹脂は特に好ましく、ここでM：Qの割合は約0.5：1.0～約1.5：1.0であり、樹脂の平均分子量は約1000～約10,000である。

#### 【0211】

##### 非イオン性ポリマー

ここで有用な非イオン性ポリマーには、セルロース誘導体、疎水性に変性されたセルロース誘導体、エチレンオキシドポリマー、およびエチレンオキシド／プロピレンオキシドベースのポリマーがある。好適な非イオン性ポリマーは、商品名BENECELのメチルセルロース、商品名NATROSOLのヒドロキシエチルセルロース、商品名KLUCELのヒドロキシプロピルセルロース、商品名POLYSURF67のセチルヒドロキシエチルセルロース（全てハーキ

ュレスにより供給される)を含有するセルロース誘導体がある。他の好適な非イオン性ポリマーは、商品名CARBOWAX PEGs、POLYOX WASRsおよびUCON FLUIDSのエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドベースのポリマー(全てアマコールによって供給される)である。

#### 【0212】

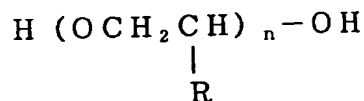
##### ポリアルキレングリコール

これらの化合物は毛髪にソフトで潤いのある感覚を与えるために設計された組成物にとって特に有用である。ポリアルキレングリコールがある場合には、これは典型的には、組成物の約0.025%~約1.5%、好ましくは約0.05%~約1%、より好ましくは、約0.1%~約0.5%、濃度で使用する。

ポリアルキレングリコールは次の一般式で特徴づけられ

#### 【0213】

##### 【化55】



#### 【0214】

ここでRはH、メチル、およびその混合からなる群から選択される。RがHのとき、これらの材料はエチレンオキサイドのポリマーであり、これはポリエチレンオキサイド、ポリオキシエチレン、およびポリエチレングリコールとしても公知である。Rがメチルのとき、これらの材料はプロピレンオキサイドのポリマーであり、これはポリプロピレンオキサイド、ポリオキシプロピレン、およびポリプロピレングリコールとしても公知である。Rがメチルのとき、得られるポリマーにはいろいろな位置異性体が存在しうることも理解されている。

#### 【0215】

先の構造で、nは約1500~約25,000、好ましくは約2500~約20,000、より好ましくは約3500~約15,000の平均値を有する。

ここで有用なポリエチレングリコールポリマーはPEG-2M(ここでRはHであり、nは約2000の平均値を有し、PEG-2MはPolyox WSR

N-10としても公知で、PEG-2000としてユニオン・カーバイドから入手可能である)；PEG-5M(ここでRはHであり、nは約5000の平均値を有し、PEG-5MはPolyox WSR N-35およびPolyox WSR N-80としても公知で、PEG-5000およびポリエチレングリコール300,000としてユニオン・カーバイドからともに入手可能である)；PEG-7M(ここでRはHであり、nは約7000の平均値を有し、PEG-7MはPolyox WSR N-750としても公知でユニオン・カーバイドから入手可能である)；PEG-9M(ここでRはHであり、nは約9000の平均値を有し、PEG-9MはPolyox WSR N-3333としても公知でユニオン・カーバイドから入手可能である)；PEG-14M(ここでRはHであり、nは約14,000の平均値を有し、PEG-14MはPolyox WSR N-3000としても公知でユニオン・カーバイドから入手可能である)である。他の有用なポリマーにはポリプロピレングリコールおよび混合ポリエチレン/ポリプロピレングリコールがある。

#### 【0216】

##### 追加の成分

本発明の組成物はいろいろな追加の成分を含有してもよく、これは最終製品の所望の特性によって当業者によって選択されてもよい。追加の成分には例えば、多価金属陽イオン、展着剤、および他の追加の成分がある。

#### 【0217】

##### 多価金属陽イオン

好適な多価金属陽イオンには2価および3価の金属があり、2価の金属が好ましい。例示する金属陽イオンには、アルカリ土金属、例えば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、および銅および3価の金属、例えば、アルミニウムおよび鉄がある。カルシウムおよびマグネシウムが好ましい。

多価金属陽イオンを無機塩、有機塩、または水酸化物として添加することができる。多価金属陽イオンも前述したように陰イオン性界面活性剤とともに塩として添加してもよい。

#### 【0218】

好ましくは、多価金属陽イオンは無機塩または有機塩として導入される。無機塩には、クロライド、ブロマイド、ヨーダイド、ニトレート、またはサルフェートがあり、より好ましくはクロライドまたはサルフェートである。有機塩にはL-グルタメート、ラクテート、マレエート、スクシネート、アセテート、フマレート、L-グルタミン酸ヒドロクロライド、およびタータレートがある。

陰イオン性界面活性剤の多価塩をこの組成物自身の中へ多価金属陽イオンを導入する手段として用いた場合には、陰イオン性界面活性剤のフラクションのみを多価の形にしてもよく、陰イオン性界面活性剤の残りは1価の形で添加する必要があることは当業者には明らかである。

#### 【0219】

コンディショニングシャンプー組成物の硬度は、業界で標準的な方法、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)滴定によって測定することができる。組成物がEDTA滴定の能力に干渉する染料またはその他の色素材料を含有し、知覚できる色の変化が生ずる場合には、硬度は干渉する染料または色素のない組成物について決定されるべきである

#### 【0220】

##### 懸濁剤

特に高粘度および／または大きい粒子サイズのシリコン化合物を含有する組成物のためには、好ましい追加の成分は懸濁剤である。懸濁剤が存在する場合には、これは組成物中に分散された形である。懸濁剤は一般に組成物の重量で約0.1%～約10%、より典型的には約0.3%～約5.0%、含有する。

好ましい懸濁剤にはアシル誘導体例えば、エチレングリコールステアレート、(モノおよびジステアレートの両方)、アルキル(C<sub>16</sub> - C<sub>22</sub>)ジメチルアミノオキシド、例えば、ステアリルジメチルアミノオキシドのような長鎖アミノオキシドおよびその混合がある。シャンプー組成物に使用する場合には、これらの好ましい懸濁剤は結晶の形で組成物中に存在する。これらの懸濁剤は米国特許第4,741,855号に記載されている。

#### 【0221】

他の好適な懸濁剤には好ましくは約16～約22個の炭素原子、より好ましく

は約16～約18個の炭素原子を有する脂肪酸アルカノールアミドがあり、その好ましい例には、ステアリックモノエタノールアミド、椰子モノエタノールアミド、ステアリックジエタノールアミド、ステアリックモノイソプロパノールアミド、およびステアリックモノエタノールアミドステアレートがある。

他の好適な懸濁剤にはN，N-ジヒドロカルビルアミド安息香酸およびその溶解性塩（例えば、NaおよびK塩）、特にN，N-ジ（水素化）C<sub>16</sub>、C<sub>18</sub>および牛脂アミド安息香酸があり、ステファン・カンパニー（Stepan Company）（ノースフィールド、イリノイ、USA）から市販入手可能である。

#### 【0222】

他の好適な懸濁剤にはキサントガムがある。シリコーン含有シャンプー組成物中の懸濁剤としてのキサントガムの使用は、例えば、米国特許第4,788,006号に記載され、文献の全体をここに挿入する。長鎖アシル誘導体とキサントガムとの組み合わせもシャンプー組成物中の展着剤として使用してもよい。このような組み合わせは米国特許第4,704,272号に記載されており、文献の全体をここに挿入する。

#### 【0223】

他の好適な懸濁剤にはカルボキシビニルポリマーがある。米国特許第2,798,053号に記載されているように、これらのポリマーの中で、ポリアリルスクロースと架橋したアクリル酸コポリマーが好ましい（文献の全体をここに挿入する）。これらのポリマーの例には、ペンタエリスリトールのアリルエーテル、スクロースのアリルエーテルまたはプロピレンのアリルエーテルと架橋したアクリル酸ホモポリマーであるカーボマーがある。中和剤、例えば、アミノメチルプロパノール、トリエタノールアミン、または水酸化ナトリウムを必要としてもよい。

#### 【0224】

組成物中に用いることができる他の好適な懸濁剤には、組成物にゲル状の粘性を与えることができるもの、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースのようなセルロースエーテル、およびグアーガム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキ

シプロピルグアーガム、でんぷんおよびでんぷん誘導体のような材料などの水溶性またはコロイド状水溶性ポリマーを含む。

#### 【0225】

##### 他の追加の成分

多様な種類の他の追加の構成要素を本組成物中へ配合することができる。これらには、例えば、ホーメル (Hormel) から入手可能な商品名 Peptien 2000 の加水分解されたコラーゲンのような他のコンディショニング剤、エーザイから入手可能な商品名 Emix-d のビタミン E；ロッシュ (Roche) から入手可能なパンテノール、ロッシュから入手可能なパンテニルエチルエーテル、加水分解されたケラチン、プロテイン、植物抽出物および栄養物；毛髪固定ポリマー例えば、両性固定ポリマー、陽イオン性固定ポリマー、陰イオン性固定ポリマー、非イオン性固定ポリマー、およびシリコン移植コポリマー；例えば、ベンジルアルコール、メチルパラベン、プロピルパラベンおよびイミダゾリジニル尿素のような保存剤；例えば、クエン酸、クエン酸ナトリウム、琥珀酸、リン酸、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムのような pH コンディショニング剤；一般に、例えば、酢酸カリウムおよび塩化ナトリウムのような塩；例えば、FD & C または D & C 染料のいずれかのような着色剤；例えば、過酸化水素、パーボレートおよびパーサルフェート塩のような毛髪酸化（漂白）剤；例えば、チオグリコレートのような毛髪還元剤；香料；例えば、ジナトリウムエチレンジアミンテトラアセテートのような金属封鎖剤；例えば、オクチルサリチレートのような紫外線および赤外線遮蔽および吸収剤、および例えば、亜鉛ピリジンチオンのようなふけ防止剤がある。このような任意の構成要素は一般に、組成物の重量で約 0.001%～約 10.0%、好ましくは約 0.01%～約 5.0% のレベルで独立して使用される。

#### 【0226】

##### 実施例

以下の実施例は更に本発明の範囲内での実施態様を記載し例示する。実施例は単に説明の目的のために与えられ、多くの変更が発明の精神および範囲から逸脱することなく可能であるので、本発明を限定するものと解釈されるべきでない。

成分は化学名またはCTFA名によって示され、さもなければ以下に定義される。

#### 【0227】

##### 調製方法

ヘアスプレイ、ムース、ローションおよびコンディショナーは、以下のよう  
して好適に製造される。

配合中に含まれる場合には、ポリマー状材料は室温で水中に分散される。必要  
ならば、ポリマー状材料、例えば、カーボマーおよびアクリレート／ステアレス  
ー20メタクリレートコポリマーは、分散した後中和してもよい。次に混合物  
を60℃以上まで加熱し、配合中に含まれる場合には、脂肪アルコールと乳化剤  
を添加する。50℃以下に冷却した後、残りの成分を攪拌しながら添加し、次  
いで約30℃に冷却する。配合中に含まれる場合には、エタノールをここで添加  
する。材料を分散するのに必要ならばトリブレンダーやミルを使用することがで  
きる。適当に、得られた混合物をエアゾール缶中に噴射剤とともに封入すること  
ができる。

#### 【0228】

シャンプーはこの分野で公知の従来のいずれかの方法で好適に調製される。好  
適な方法は以下のとおりである。

ポリマーおよび界面活性剤を水中に分散し均一な混合物を形成する。この混合  
物に、シリコーンエマルジョン（存在すれば）、香料および塩以外の他の成分を  
添加し、得られた混合物を攪拌する。存在すれば、シリコーンエマルジョンをジ  
メチコンまたはジメチコノール、少量の洗浄剤用界面活性剤および一部の水で形  
成する。得られた混合物を次に熱交換器を通して冷却しシリコーンエマルジョン  
、香料および塩を添加する。得られた組成物をボトルに詰めてヘアシャンプー組  
成物を形成する。

#### 【0229】

この代わりに、水および界面活性剤および溶かす必要のある何れかの他の固体  
成分を高温、例えば、約70℃以上で一緒に混合し、シャンプー中への混合を早め  
ることができる。追加する成分はこの熱いプレミックスかプレミックスを冷却し



た後のどちらかに添加することができる。これらの成分を高温で全体的に混合し、次に高せん断ミル、次いで熱交換器を通して周囲の温度まで冷却する。組成物中に存在するならば、室温で濃縮された界面活性剤中に乳化したシリコーンを冷却した混合中に添加する。

【0230】

【表1】

組 成

	例1	例2	例3	例4	例5	例6
1,4-ビス(2-スルホスチリル)ピフェニル 2ナトリウム* <sup>1</sup>	1.0	—	—	—	—	—
4,4'-ビス[[(4-アミノ-6-ビス(2-ヒドロキシエチル)-アミノ-1,3,5-トリアジノー-2-イル)アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸]* <sup>2</sup>	—	0.8	—	—	—	—
4-メチル-6,7-ジヒドロキシマリン* <sup>3</sup>	—	—	1.0	—	—	—
4-メチル-7,7-ジメチルアノクマリン* <sup>4</sup>	—	—	—	0.1	—	—
2-(4-スチル-3-スルホフェニル)-2H-ナフト[1,2-d]トリアゾール	—	—	—	1.0	—	—
1-(4-アミトスルホフェニル)-3-(4-クロロフェニル)-2-ヒラゾリン* <sup>5</sup>	—	—	—	—	0.5	—
2,4-ジメトキシ-6-(1'ヒレニル)-1,3,5-トリアジン* <sup>6</sup>	—	—	—	—	—	1.0
グリセリン* <sup>7</sup>	—	—	5.0	—	—	—
プロピレングリコール* <sup>8</sup>	1.0	3.0	—	10.0	5.0	10.0
アンモニウム ラウレス-3 サルフェート	12.0	12.0	12.0	15.0	10.0	10.0
アンモニウム ラウリル サルフェート	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—
N-アシル-L-グルタメート トリエタノールアミン* <sup>9</sup>	2.0	2.0	—	—	2.0	2.0
ナトリウム ラウロイルサルコシネート* <sup>10</sup>	—	—	2.0	2.0	2.0	1.0
コカミトプロピルヘタイン* <sup>11</sup>	2.0	4.0	4.0	4.0	2.0	2.0
ラウレス-20* <sup>12</sup>	—	0.5	—	0.5	0.5	—
アルキルホリクアリコシト* <sup>13</sup>	1.0	—	1.0	—	—	—
エチレングリコールジステアレート* <sup>14</sup>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5
コカミドMEA	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DMDMヒダントイン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
塩化マグネシウム	0.5	—	0.5	—	—	—
シリコーン	3.0	2.0	2.0	3.0	1.6	2.0

【0231】

【表2】

(表1の続き)

	例1	例2	例3	例4	例5	例6
ポリオキシエチレングリコール*16	—	0.2	—	0.1	0.5	—
ヒト*ロキシエチルセルロース*17	0.1	—	0.1	—	—	0.5
Polyquaternium-10*18	0.5	0.4	—	—	—	—
モノアルキル トリメチルアンモニウム	—	—	0.1	—	—	—
セチルアルコール*19	0.2	0.1	—	0.1	0.1	—
ステアリルアルコール*20	—	—	—	0.1	0.2	—
ベヘニルアルコール*21	—	—	0.1	—	—	—
香料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ヘンタエリスリトル テトライソステアレート*22	—	—	1.0	0.5	—	—
トリメチロールプロパントリイソステアレート*23	0.5	—	—	—	0.3	—
ヘンタエリスリトル テトラオレエート	—	0.3	—	—	—	—
トリメチロールプロパントリオレエート*24	—	—	—	—	—	0.5
リン酸一ナトリウム	0-0.5	0-0.5	0-0.5	0-0.5	0-0.5	0-0.5
リン酸二ナトリウム	0-0.5	0-0.5	0-0.5	0-0.5	0-0.5	0-0.5
水素化コラーゲン*39	0.01	—	—	—	—	—
ビタミン E*40	0.01	—	—	—	—	—
パンテノール*41	0.025	—	—	—	—	—
パンテニルエチルエーテル*42	0.025	—	—	—	—	—
脱イオン水	100%になる量					

【0232】

【表3】

	例7	例8	例9	例10
1,4-ビス(2-スルホステリル)ヒフェニル 2 ナトリウム* <sup>1</sup>	0.2	1.0	0.5	0.8
グリセリン* <sup>7</sup>	3.0	—	5.0	—
プロピレングリコール* <sup>8</sup>	—	3.0	—	5.0
アンモニウム ラウレス-3 サルフェート	12.0	12.0	15.0	10.0
アンモニウム ラウリル サルフェート	2.0	2.0	2.0	2.0
ナトリウム ラウロイルサルコシネート* <sup>10</sup>	2.0	—	—	1.0
コカミドプロピルベータイン* <sup>11</sup>	1.0	2.0	—	2.0
コカミドMEA	1.5	1.5	1.5	1.5
DMDMヒダントイン	0.2	0.2	0.2	0.2
リン酸一ナトリウム	0-0.5	0-0.5	0-0.5	0-0.5
リン酸二ナトリウム	0-0.5	0-0.5	0-0.5	0-0.5
脱イオン水	100%になる量			

【0233】

【表4】

	例11	例12	例13	例14	例15
1,4-ビス(2-スルホエチル)ヒソフェニル 2ナトリウム <sup>*1</sup>	0.80	—	—	0.10	—
4,4'-ビス[(4-アミノ-6-ヒソ(2-ヒドロキシエチル)-アミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチレン-2,2'-ジスルホン酸 <sup>*2</sup>	—	—	—	—	0.80
1-(4-アミトスルホフェニル)-3-(4-クロロフェニル)-2-ヒソラズリン <sup>*5</sup>	—	—	—	0.60	—
4,4'-ビス(5-メチルベンゾキシサリール-2-イル)スチレン <sup>*25</sup>	—	—	0.50	—	—
2,4-ジメチル-6-(1'ヒソレニル)-1,3,5-トリアジン <sup>*6</sup>	—	0.20	—	—	—
グリセリン <sup>*7</sup>	—	—	5.00	—	—
プロピレングリコール <sup>*8</sup>	—	—	—	5.00	—
変性エチルアルコール	—	—	—	—	18.98
セチルアルコール <sup>*19</sup>	2.00	0.50	0.60	0.20	0.60
ステアリルアルコール <sup>*20</sup>	3.00	0.50	0.40	0.20	0.40
ベヘニルアルコール <sup>*21</sup>	—	—	—	0.20	—
シリコーンエマルジョン <sup>*15</sup>	1.00	0.50	1.00	0.20	1.00
Polysorbate 60 <sup>*26</sup>	1.00	—	—	—	—
ラウリルメチル グルセス-10 ヒドロキシ <sup>o</sup> ロ ヒソルジモニウム クロライト <sup>*27</sup>	—	1.00	—	0.50	—
ジ水素化牛脂ヒドロキシステロニウム メサ ルフエート <sup>*28</sup>	—	—	0.10	—	0.10
クエン酸 <sup>*29</sup>	0-0.2	0-0.2	0-0.2	0-0.2	—
ヒドロキシ <sup>o</sup> ロヒソル ルース <sup>*30</sup>	—	—	—	—	0.50
ホリステチレン クリコール <sup>*16</sup>	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
アミノメチル プロパノール <sup>*31</sup>	2.10	—	2.10	—	—
アクリレート/ステアレス-20 メサルフエート ホリマー <sup>*32</sup>	1.75	—	1.75	—	—
セチルヒドロキシエチル セルロース <sup>*33</sup>	—	0.75	—	0.75	—
Polyquaternium-10 <sup>*18</sup>	0.10	—	0.10	0.20	—
Polyquaternium-7 <sup>*34</sup>	—	0.50	—	—	1.00
ペンタエリスリトール テトラソステアレート <sup>*22</sup>	1.00	3.00	—	—	—
トリメチロールプロパノール トリオステアレート <sup>*24</sup>	—	—	0.50	—	0.10
トリメチロールプロパノール トリオステアレート <sup>*23</sup>	—	—	—	0.20	—
保存剤	0.90	0.90	0.90	0.90	—
香料	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
脱イオン水	100%になる量				

【0234】

【表5】

	例 1 6	例 1 7	例 1 8	例 1 9
4,4'ビス[(4アミノ-6-ヒス(2-ヒトキシエチル)-アミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸* <sup>2</sup>	0.80	—	—	—
4-メチル-6,7-ジヒトキシクマリン* <sup>3</sup>	—	0.50	—	—
4-メチル-7,7-ジメチルアミノクマリン* <sup>4</sup>	—	—	0.50	—
2-(4-スチル-3-スルホフェニル)-2H-ナフト[1,2-d]トリアゾール	—	—	—	0.40
グリセリン* <sup>7</sup>	—	5.00	—	2.0
プロピレングリコール* <sup>8</sup>	—	—	5.00	—
変性エチルアルコール	19.07	18.42	17.81	—
セチルアルコール* <sup>19</sup>	0.20	—	2.00	2.50
ステアリルアルコール* <sup>20</sup>	0.20	—	—	4.50
ベヘニルアルコール* <sup>21</sup>	0.10	0.50	—	—
15/85 シリコーンブレンド* <sup>35</sup>	—	—	—	4.20
シリコーンエマルジョン* <sup>15</sup>	0.20	0.50	1.00	—
ステアミト* <sup>7</sup> ピル ジメチルアミン* <sup>36</sup>	0.20	—	—	2.00
L-グルタミン酸* <sup>34</sup>	0.08	—	—	0.64
ヒトキシエチル ルース* <sup>17</sup>	—	0.50	—	—
ホリキシエチレン ケリコール* <sup>18</sup>	0.50	0.50	0.50	0.20
Carbomer* <sup>38</sup>	0.50	—	0.50	—
アミノメチル フロハノール* <sup>31</sup>	0.60	—	0.60	—
Polyquaternium-10* <sup>18</sup>	1.00	0.10	—	0.20
Polyquaternium-7* <sup>34</sup>	—	—	0.50	—
ペンタエリスリトール テトラリスステアレート* <sup>22</sup>	0.10	0.10	0.20	—
トリメチロールプロパノール トリオレート* <sup>24</sup>	0.10	0.10	0.05	—
トリメチロールプロパノール トリリスステアレート* <sup>23</sup>	—	—	—	0.25
保存剤	—	—	—	0.53
香料	0.08	0.08	0.08	0.20
脱イオン水	100%になる量			

【0235】

【表6】

	例20	例21	例22	例23	例24	例25
1,4-ビス(2-スルホステリル) ビフェニル 2ナトリウム*1	0.20	0.20	0.20	1.60	0.80	1.60
グリセリン*7	3.00	—	15.00	—	3.00	—
プロピレングリコール *8	—	3.00	—	15.00	—	5.00
変性エチルアルコール	—	—	—	—	19.22	18.66
保存剤	0.90	0.90	0.90	0.90	—	—
香料	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
脱イオン水	100%になる量					

## 【0236】

## [定 義]

- \*1 ジナトリウム-1, 4-ビス(2-スルホステリル) ビフェニル:  
チバ・ガイギーから得られる TINOPAL CBX
- \*2 4, 4'-ビス[(4-アニリノ-6-ビス(2-ヒドロキシエチル)  
アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) アミノ]スチルベン-2,  
2'-ジスルホン酸: チバ・ガイギーから得られる TINOPAL  
UNPA-GX
- \*3 4-メチル-6, 7-ジヒドロキシクマリン: 和光から入手可能
- \*4 4-メチル-7, 7'-ジメチルアミノクマリン: 和光から入手可能
- \*5 1-(4-アミドジスルホニルフェニル)-3-(4-クロロフェニル)  
-2-ピラゾリン: バイエルから得られる BLANKOPHOR DCB
- \*6 2, 4-ジメトキシ-6-(1'-ピレニル)-1, 3, 5-トリアジン:  
チバ・ガイギーから入手可能
- \*7 グリセリン: 日本油脂から得られる GLYCERIN USP
- \*8 プロピレングリコール: イノレックスから得られる LEXOL PG-  
865
- \*9 N-アシル-L-グルタメートトリエタノールアミン: 味の素から得られ  
る CT12S

## 【0237】

- \*10 ナトリウムラウロイルサルコシネート: 川研ファインケミカルから得ら

## れるSOYPON

- \* 1 1 ココアミドプロピルベタイン：Th. ゴールドシュミットAGから得られるTEGOBETAIN
- \* 1 2 ラウレス-20：ニッコーから得られるBL-20
- \* 1 3 アルキルポリグルコシド：ヘンケルから得られるPLANTACARE 2000UP
- \* 1 4 エチレングリコールジステアレート：Th. ゴールドシュミットAGから得られるEGDS
- \* 1 5 シリコーンエマルジョン：トシル/GEから得られるX65-4829
- \* 1 6 ポリオキシエチレングリコール：アマコールから得られるWSR N-10
- \* 1 7 ヒドロキシエチルセルロース：アクアロンから入手可能
- \* 1 8 ポリクウォーターニウム-10：アマコールから得られるUCAREP OLYMER LR400
- \* 1 9 セチルアルコール：新日本理化学から得られるKONOL SERIES【0238】
- \* 2 0 ステアリルアルコール：新日本理化学から得られるKONOL SERIES
- \* 2 1 ベヘニルアルコール：和光から得られる1-DOCOSANOL (97%)
- \* 2 2 ペンタエリスリトールテトライソステアレート：高級アルコール工業から得られるKAK PTI
- \* 2 3 トリメチロールプロパントリイソステアレート：高級アルコール工業から得られるKAK TT I
- \* 2 4 トリメチロールプロパントリオレエート：新日本理化学から得られるENUJERUBU TP3SO
- \* 2 5 4, 4'-ビス(5-メチルベンズオキサゾール-2-イル)スチルベン：TCIから入手可能
- \* 2 6 ポリソルベート60：ICIから得られるTWEEN 60

\*27 ラウリルメチルグルセス-10-ヒドロキシプロピルジモニウム

クロライド：アマコールから得られるGLUCQUAT125

\*28 ジ水素化牛脂アミドエチルヒドロキシエチルモニウムメトサルフェート

：ウイトコから得られるVARISOFT110

\*29 クエン酸：ハールマン&レイマーから得られるANHYDROUS

CITRIC ACID

【0239】

\*30 ヒドロキシプロピルセルロース：信越から得られるMETLOSE

\*31 アミノメチルプロパノール：アンガスから得られるAMP-

REGULAR

\*32 アクリレート／ステアレス-20メタクリレートコポリマー：

125ローム&ハースから得られるACULYN

\*33 セチルヒドロキシエチルセルロース：アクアロンから得られる

POLYSURF67

\*34 ポリクウォーターニウム-7：カルゴンから得られるMERQUAT

S

\*35 15/85シリコンブレンド：信越から入手可能

\*36 ステアルアミドプロピルジメチルアミン：ニッコーから得られる

AMIDOAMINE MPS

\*37 L-グルタミン酸：味の素から得られるL-GLUTAMIC

ACID (COSMETIC GRADE)

\*38 カルボマー：グッドリッチから得られるCARBOPOL 980

\*39 加水分解コラーゲン：ホルメルから得られるPEPTEIN2000

\*40 ビタミンE：エーザイから得られるEMIX-d

\*41 パンテノール：ロッシュから入手可能

\*42 パンテニルエチルエーテル：ロッシュから入手可能

【0240】

先の実施例で開示され示された実施態様は多くの有効性を有する。例えば、これらは、光学的明色化剤の毛髪上への付着を強め、組成物中に使用される光学的



明色化剤の濃度を減らすことなく光学的明色化剤の結晶化による毛髪鈍さまたはほこりっぽさを防止した、光学的明色化剤に関する利点(例えば、輝き、UV防止、色の変化)を与えることができる。

ここで記載された実施例および実施態様は単に説明目的のためであってその多くの改良またはわずかな変更はその精神および範囲を逸脱することなく当業者に示唆するものと理解される。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61K7/13 A61K7/00		International Application No. PCT/US 97/16578
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 746 864 A (GOLGATE PALMOLIVE-PEET CO ) 21 March 1956 see page 2, line 59 - line 65 see page 3, line 5 - line 24 see page 3, line 49 see page 3, line 85 - line 88 see claims 1-12	1,3,6-9
X	US 3 658 985 A (OLSON FRANK WESLEY JR ET AL) 25 April 1972 see column 1, line 63 - line 72 see column 2, line 1 - line 52 see column 3, line 55 - line 66 see column 4, line 67 - line 70 see column 5; example 2 see claims	1-12
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 June 1998		Date of mailing of the international search report 06/07/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pelll Wablat, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 97/16578

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 307 639 A (GEN ELECTRIC) 4 June 1997 see page 3, line 4 - line 10 see page 4, line 13 - line 17 see page 6, line 17 - line 34 see page 7, line 6 - line 35 see claims	1,2,6-9
X	US 4 126 674 A (MAUSNER JACK J) 21 November 1978 see column 2, line 28 - line 44 see example 2	1-9
X	US 4 938 954 A (GROSS PAUL ET AL) 3 July 1990 see abstract see example 5	1,2,6,7, 9
X	US 3 577 528 A (EDMAN WALTER W ET AL) 4 May 1971 see example 7	1,4-6
X	EP 0 087 060 A (FABER CASTELL A W) 31 August 1983 cited in the application see example 5	1,6,7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/US 97/16578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 746864	A	BE 522974 A FR 1094336 A	18-05-1955
US 3658985	A	25-04-1972	AT 302534 A 15-09-1972 BE 753955 A 31-12-1970 CH 531884 A 31-12-1972 DE 2034295 A 11-02-1971 DK 125620 B 19-03-1973 FR 2053194 A 16-04-1971 GB 1307644 A 21-02-1973 NL 7011176 A 01-02-1971 SE 351564 B 04-12-1972 ZA 7004430 A 23-02-1972
GB 2307639	A	04-06-1997	DE 19646804 A 22-05-1997 FR 2741261 A 23-05-1997 JP 9183714 A 15-07-1997
US 4126674	A	21-11-1978	AR 218450 A 13-06-1980 AU 508026 B 06-03-1980 AU 2504877 A 16-11-1978 BR 7702988 A 20-12-1977 CA 1091585 A 16-12-1980 DE 2721278 A 24-11-1977 FR 2350835 A 09-12-1977 JP 1391716 C 23-07-1987 JP 53004010 A 14-01-1978 JP 61054767 B 25-11-1986 ZA 7702805 A 26-04-1978
US 4938954	A	03-07-1990	DE 3725080 A 09-02-1989 DE 3864936 A 24-10-1991 WO 8900845 A 09-02-1989 EP 0301197 A 01-02-1989 JP 2515149 B 10-07-1996 JP 2500105 T 18-01-1990
US 3577528	A	04-05-1971	DE 1617808 A 08-04-1971 GB 1152972 A 21-05-1969 NL 6703673 A 28-11-1967

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 97/16578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0087060 A	31-08-1983	DE 3204636 A	25-08-1983
		JP 58198410 A	18-11-1983

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(71)出願人 ONE PROCTER & GAMBLE  
E PLAZA, CINCINNATI,  
OHIO, UNITED STATES  
OF AMERICA

(72)発明者 サルバドール, ドーシー, ヤン ジュアニ  
コ  
日本国兵庫県芦屋市楠町9-1 ナンバー  
201

Fターム(参考) 4C083 AB282 AB332 AC072 AC101  
AC102 AC111 AC112 AC121  
AC122 AC302 AC392 AC442  
AC542 AC582 AC642 AC662  
AC692 AC712 AC792 AC841  
AC842 AC851 AC852 AD021  
AD112 AD152 AD212 AD282  
AD432 AD662 BB53 CC31